SERIE A, N° 4601
N° D'ORDRE : 5448

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maxime HANSS

Docteur en Médecine

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de solutions de polyélectrolytes : application à l'acide desoxyribonucléique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

28 OCT 1965

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. TONNELAT — Président
MAGAT
SADRON — Examinateurs
VIOVY

SERIE A, N° 4601
N° D'ORDRE : 5448

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maxime HANSS

Docteur en Médecine

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de solutions de polyélectrolytes : application à l'acide desoxyribonucléique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. TONNELAT — Président
MAGAT
SADRON
VIOVY — Examinateurs

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen.... M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie organique
	WYART	T Minéralo & cristallo
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE	T Chimie générale
	N...	T Géométrie supérieure
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches physiques
	THOMAS A.	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo. & dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith. & théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	CAGNIARD.	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffracélec.
	WIEMANN	T Chimie organ. & structu.
	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minérall. & cristal.
	J.P. MATHIEU	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques
	SCHWARTZ	T Calcul dif. & Intégral.
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (technique aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimié minérale
	BUVAT	T Botanique ENS
	DUGUE	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie végé. appli.
	MARECHAL	T Optique théo. & appli.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physio. de la nutrition
	LELONG	T Appli. de l'ana. à la géom.
	DEVILLERS	T Anatomie & histo. compa.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
MM.	FRANCON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géogra. phys. & géol.
	DODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la physi.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechn. géné.
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologiaue (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (agréga.)
Mme	LELONG	T Math. II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physio. végé.
	CASTAING	T Physique II thermo. (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo & cristal.
	MOYSE	T Physio. végé. (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique nuc. et radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Bio. physico. chim. (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biolo. végé. SPNC (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathé. géné. (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'at.
Mme	ALBE	T Psycho. physio.
	FESSARD	
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN Orsay
	MAGAT	T Physico chimie des radio éléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physio. animale Orsay
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie végétale Orsay

MM.	GUERIN	T Chimie MPC Orsay
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio nucléaire Orsay
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie Orsay
	BERTEIN	T Electronique Orsay
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo et méca. physique
	ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animal PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologiques
	BAUDOIN	T Biologie animal PCB
	BEAUMONT	Biologie animal SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND	T Géologie
	DELGA	
	FREON	T Chimie organique Orsay
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo. & à la phy. nucléaire
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET	Mécanique analytique et méca. céleste
	BRUHAT	
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math. I (Orsay)
	MAZET	T Méca. géné. (Orsay)
	CAIRE	Géogra. physique et géo. dynami.
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physio. animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'exosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique mathé. de la phys. (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Math. ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radio-activité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/Mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique Orsay
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Math. propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biolo. géné.
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propé.
	NICOLAS	Géologie appliquée
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
MM.	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER	T Astrophysique
	WIMEL	
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique (Orsay) des hautes énergies
	LEHMANN	T Phys. exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radio-activité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiolo. cellulaire
	LIORET	Physiologie végé. Orsay
	DARS	Géologie structurale & géolo. appli.
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Math. Propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	Physique exp. des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math. MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN	Physique MPC
	TANNOUDJI	
	TAVERNIER	Physique PEM
Mme	ROIZEN	Physique PEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie Orsay
	CAGNIAC	Physique agrégation Orsay
	LEBERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENNES	Physique des solides (Orsay)
	RIOU	Physique nucléé. exp. Orsay
	CLAUSER	Chimie biolo. Orsay
	CHEVALIER	Physio. animale Orsay
	JANCOVICI	Physique atomique Orsay
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire Orsay
	FETIZON	Chimie propé. Orsay
	CERF	Mathématiques Orsay
	LURCAT	Physique
	RIGAUDY	Chimie SPCN
	SIGWALT	Chimie SPCN
	FOURNET	Electricité générale
	COLLONGUES	Chimie CPEN
	DUBERT	Biochimie
	LAVOREL	Biologie physico chimique
	MOREL F.	Physiologie comparée
	TALBOT	Génétique chimique
Mme	NOUGAREDE	Botanique
	FRANCOIS	Zoologie
	IVANOFF	Océanographie physique
	CADIOT	Chimie organique
	BARUCH	Physique propédeutique
	NOZIERES	Physique générale
	BOK	Physique propédeutique
	SLONIMSKI	Génétique

Secrétaire général... R. POULAIN

A ma Famille,

A mes Amis,

A Monsieur le Professeur TONNELAT,

pour le grand honneur qu'il nous fait de présider notre jury et en reconnaissance de l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

A Monsieur le Professeur MAGAT,

qui a bien voulu accepter de nous juger. Nous le prions de trouver ici l'expression de notre reconnaissance et de notre admiration.

A Monsieur le Professeur SADRON,

Notre dette envers lui est très grande. Il nous a accueilli dans son laboratoire du Museum et au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg. Il nous a fait participer aux activités du groupe " Aspects physico-chimiques de la Biologie " du C.N.R.S. Enfin et surtout il a manifesté un intérêt constant pour nos recherches, ce qui nous a permis de bénéficier tout au long de notre travail de sa très grande expérience et de sa vaste compétence.

A Monsieur VIOVY, Sous-Directeur au Museum,

Nous lui témoignons ici de notre sincère reconnaissance. Il nous a guidé et encouragé pendant toute la préparation de notre thèse ; ses patientes observations et ses nombreux conseils ont été pour nous une aide inestimable.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Biophysique du Museum National d'Histoire Naturelle, dans le cadre de la Division de Biophysique du Service de Santé des Armées.

Nous sommes heureux d'avoir ici l'occasion de remercier le Service de Santé des Armées, sans le libéralisme duquel nous n'eussions jamais pû entreprendre un travail de thèse. Nous avons ainsi joui d'une très grande liberté intellectuelle et d'une absence de soucis matériels. Nous assurons de notre respectueuse reconnaissance le Médecin-Général Inspecteur DUVAL, actuel Directeur du Centre de Recherches du Service de Santé des Armées.

Nous avons pleinement bénéficié du soutien clairvoyant du Pharmacien-Commandant DOUZOU, chef de la Division de Biophysique du Service de Santé, Sous-Directeur au Laboratoire de Biophysique du Museum. Il a su nous orienter vers un domaine scientifique qui avait nos préférences et pourtant était relativement étranger à ses activités. De plus, il nous a donné tous les moyens en matériel et personnel qui ont permis de mener ce travail à son terme. Qu'il trouve ici le témoignage de notre gratitude.

Au cours de ce travail nous avons eu le privilège de profiter des avis particulièrement autorisés du Professeur H. BENOIT. Il nous est agréable de pouvoir le remercier de son accueil toujours bienveillant.

Nos remerciements s'adressent également à Messieurs BROT et MARCHAL pour les nombreuses discussions profitables que nous avons eues avec eux.

Nous tenons enfin à exprimer notre gratitude à tous ceux qui nous ont aidé.

Nous pensons en particulier à notre camarade J. P. ROTH dont l'assistance nous a été d'un précieux secours dans la rédaction de ce travail, à R. GUERMONPREZ et P. LACAZE dont le concours a été indispensable à la réalisation et à la mise au point du dispositif de mesure en très basse fréquence, à J. POUYET, dans le service duquel ont été préparés tous les échantillons utilisés et qui ne nous a pas ménagé ses conseils, à M. DENILLE et D. LEVY pour leur dévouement et leur aide efficace.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS DE POLYELECTROLYTES :

APPLICATION A L'ACIDE DESOXYRIBONUCLEIQUE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0043

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est l'étude des propriétés diélectriques de solutions d'acide désoxyribonucléique (DNA). On sait le rôle privilégié que joue ce polymère dans la cellule vivante. Tout renseignement d'ordre physico-chimique que l'on peut obtenir à son sujet sera donc susceptible d'avoir un prolongement important dans le domaine biologique. Ce travail s'insère également dans le cadre plus général des propriétés diélectriques des solutions de polyélectrolytes, plus particulièrement des polyélectrolytes linéaires rigides.

Un polyélectrolyte possède à la fois les propriétés des polymères et celles des électrolytes. C'est donc sous ce double aspect qu'il eût fallu étudier les solutions de DNA. Cela ne nous a pas été possible, notamment en ce qui concerne l'étude macromoléculaire proprement dite.

C'est pourquoi ce travail ne doit pas être considéré comme l'étude de la molécule de DNA par une technique dont les bases théoriques seraient plus ou moins bien établies, mais plutôt comme l'exposé d'une méthodologie que nous avons appliquée au cas de solutions de DNA, pour lesquelles on suppose connu l'état de la macromolécule. Les échantillons de DNA ont été préparés et caractérisés dans le service de Biologie du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg. Nous les avons utilisés tels quels, nous contentant de contrôler par des tests optiques l'absence de dénaturation des solutions. Ceci est suffisant pour admettre que nous avons étudié les solutions d'un polyélectrolyte globalement rigide et linéaire.

Quant à l'aspect "électrolyte" du problème, le domaine est très vaste, nous n'en avons abordé qu'une faible partie, il nous semble cependant que certaines données généralement admises sur la structure des solutions ioniques simples sont sujettes à caution.

Notre travail est divisé en trois parties :

Dans la première, nous décrivons nos dispositifs expérimentaux.

Nous avons particulièrement développé ce chapitre. Il faut que la force ionique des solutions étudiées soit suffisante pour protéger la structure native du DNA. Les solutions de DNA sont donc nécessairement conductrices et l'existence de cette conductivité entraîne des erreurs de mesure considérables. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à évaluer l'importance de ces erreurs et à décrire les méthodes et dispositifs permettant de les réduire. Cette partie pourrait être intitulée : "Problèmes expérimentaux posés par l'étude des propriétés diélectriques des solutions conductrices".

Dans la deuxième partie nous exposons les résultats de nos mesures de constante diélectrique appliquées aux solutions de DNA, ceci dans une gamme de fréquence allant de 0,8 Hz à 100 MHz.

Dans la troisième partie nous rappelons tout d'abord rapidement les données théoriques classiquement utilisées pour exploiter les résultats expérimentaux. Nous analysons ensuite les diverses théories proposées pour expliquer la polarisabilité électrique très

importante que présentent habituellement les solutions de polyélectrolytes. Ces interprétations ne peuvent cependant pas s'appliquer à nos résultats. C'est pourquoi nous avons été conduit à proposer une théorie faisant intervenir un nouveau mécanisme de polarisation. Ce mécanisme résulte de " l'injection " par un champ électrique de " trous ioniques " à une extrémité de la molécule de DNA, puis de la diffusion de ces trous le long du polymère.

Le plan que nous venons d'exposer est différent de celui qui est généralement adopté : théorie - résultats - discussion. Il a l'avantage de correspondre à l'ordre chronologique de notre travail. Ceci explique que nous n'avons pas fait certaines expériences qui pourraient éventuellement s'imposer à la lecture de la partie théorique. De même, pour l'homogénéité de notre travail, nous n'avons pas fait figurer des résultats qui ne concernent pas directement les propriétés diélectriques de solutions de DNA (propriétés électriques de films secs de DNA (1); mesures de la constante diélectrique de solutions d'acide polyglutamique, de polyphosphate, de s-RNA).

*

PREMIERE PARTIE

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

En mesurant la constante diélectrique de solutions de DNA nous poursuivons un double but.

D'une part il s'agit, à une fréquence donnée, de comparer entre elles les propriétés diélectriques de différentes solutions ou,pour une même solution, de faire varier un paramètre expérimental. Ceci nécessite l'utilisation d'une installation de mesure dont la sensibilité et la précision soient les plus élevées possibles. D'autre part, sur une solution donnée, nous devons effectuer la mesure dans le plus grand domaine possible de fréquence. L'étude de la dispersion en fréquence de la constante diélectrique est en effet un élément indispensable pour la discussion du mécanisme de la polarisation électrique.

Ce double objectif nous a conduit à concevoir une installation de mesure donnant une grande précision dans un intervalle de fréquence relativement limité (0,2 à 2 MHz) et encore utilisable, avec une moins bonne précision, entre 10 KHz et 5 MHz. Ce dispositif a été complété par un deuxième montage fonctionnant entre 600 KHz et 100 MHz, et un troisième couvrant la gamme 0,8 - 500 Hz.

Le principe des montages H.F. (10 KHz - 100 MHz) est classique. La discussion complète des erreurs introduites par la conductivité des solutions nous a cependant amené à des conclusions nouvelles en ce qui concerne la constante diélectrique des solutions ioniques simples, diluées.

Le principe et la réalisation du montage TBF (0,8 - 500 Hz) sont originaux.

I.- INSTALLATION DE MESURE ENTRE 10 KHz ET 5 MHz

A.- PRINCIPE DE LA METHODE

Les solutions de DNA présentent nécessairement une conductivité importante d'origine électrolytique. Cette conductivité est la source d'erreurs qui, dans certains cas, peuvent masquer complètement les propriétés électriques du DNA. C'est pourquoi nous avons dû discuter l'origine de ces erreurs, en estimer l'importance et utiliser une *méthode de mesure différentielle*. Celle-ci consiste à comparer, pour chaque expérience, les propriétés électriques des solutions de DNA à celles de solutions de NaCl présentant la même conductivité dans les mêmes conditions expérimentales. Nous appellerons ces solutions de comparaison les solutions " isoconductrices ".

On peut alors, par différence, négliger les erreurs dues à la conductivité des solutions et mesurer ainsi les variations de la constante diélectrique dues à la présence du DNA. On admet ainsi que les impédances parasites responsables des erreurs sont indépendantes de la nature des solutions; cette hypothèse est justifiée pour les inductances, mais l'est déjà moins dans le cas de la polarisation des électrodes.

En dehors de ces erreurs, la conductivité des solutions entraîne une diminution considérable de la sensibilité des mesures de capacité vers les plus basses fréquences. Nous examinerons plus loin cette influence.

Le problème expérimental consiste donc à mesurer, avec le maximum de précision, la capacité d'une cellule remplie d'une solution de DNA ou de NaCl isoconductrice. Nous avons adopté pour cela une *méthode de substitution partielle* : aux bornes du bras " mesure " d'un pont de mesure est branché en permanence un condensateur variable étalon. On connecte en parallèle sur celui-ci la cellule de mesure et on fait l'équilibre avec le bras " étalon " du pont (capacité et conductance). Lorsqu'on débranche la cellule, il faut augmenter la capacité du condensateur variable d'une grandeur égale à celle de la capacité de la cellule. Cette méthode n'est pas parfaite : il faudrait en effet également pratiquer la substitution pour la conductance, mais ceci est techniquement difficile à réaliser; de plus, la méthode par comparaison permet de s'affranchir en grande partie des erreurs introduites par les réactances associées aux décades de conductance du pont de mesure. Nous allons maintenant analyser successivement les divers éléments de cet ensemble de mesure.

B.- *DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE*

Nous avons utilisé le pont de mesure Marconi TME 20B/1 et le condensateur variable étalon Général Radio 1422/N. La figure 1 représente le schéma électrique simplifié de l'ensemble, la figure 2 la disposition mécanique.

Le pont de mesure

Il s'agit d'un pont de Wheatstone modifié de type PQ parallèle, de rapport 1. On équilibre le pont en égalisant les admittances des diagonales étalon et mesure. L'alimentation et la détection (G et D sur la figure 1) se font par l'intermédiaire de transformateurs à écran. Nous avons utilisé comme source, les générateurs C.R.C. GB 110 entre 10 KHz et 200 KHz et Rohde et Schwartz SMLR entre 200 KHz et 10 MHz. La détection se fait par un amplificateur hétérodyne S.A.C.M. type SELT 1965 entre 10 KHz et 500 KHz et un récepteur de traffic Hallicrafter SX62-A au-delà de 500 KHz.

L'existence d'une conductivité importante nécessite en effet un système de détection particulièrement stable et sensible car le courant capacitif que l'on veut mesurer peut être très faible devant le courant de conduction. Nous allons estimer la sensibilité que doit posséder le détecteur.

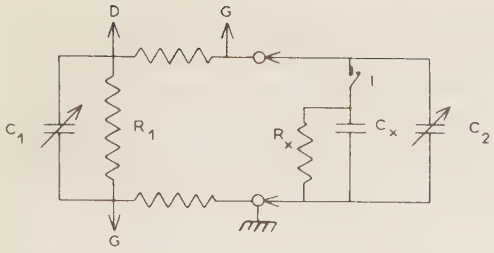
La tête de pont est constituée par deux résistances pures, égales : le facteur de pont $\overline{F}$ est donc de $\frac{1}{4}$. Le facteur de déréglage est donné par $\sigma = \frac{\Delta|a|}{|a|}$ avec $Z = \frac{1}{a}$ et $a = G + jC\omega$ d'où $\Delta Z = -\frac{\Delta a}{a^2}$ et $\sigma = \frac{\Delta|a|}{|a|}$.

Il sera donc, si on ne considère qu'une variation de capacité : $\sigma = \frac{\Delta C\omega}{\sqrt{G^2 + C^2\omega^2}}$

Lorsque $C\omega$ est faible devant la conductance G (cas qui est l'objet de cette discussion), on peut négliger $C^2\omega^2$ devant G^2 et : $\sigma = \Delta C \frac{\omega}{G}$, la sensibilité du pont est donc finalement

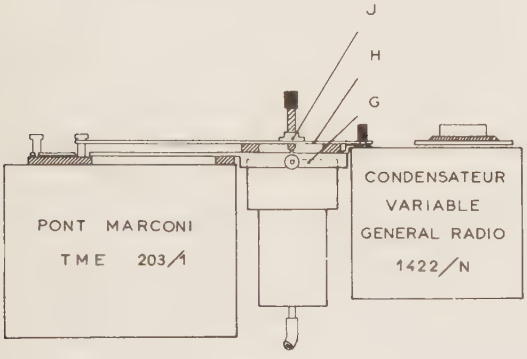
$$S = \Delta C \frac{\omega}{4G}$$

Pour fixer un ordre de grandeur : la tension de déséquilibre ne sera que de 1 µV lorsqu'on fera varier la capacité de 0,1 pF, le pont étant alimenté sous 1 V à 64 KHz et la résistance équivalente parallèle de la cellule étant de 100 Ω.



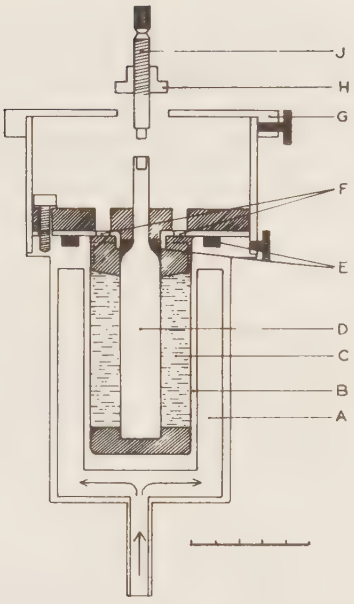
1 - Schéma électrique simplifié du dispositif de mesure.

C_1, R_1 : Capacité et résistance variables du bras "étalon" du pont.
C_x R_x : Capacité et résistance inconnues.
C_2 : Condensateur variable étalon.
D : Détecteur.
G : Générateur.



CELLULE DE MESURE

2 - Disposition mécanique du dispositif de mesure.

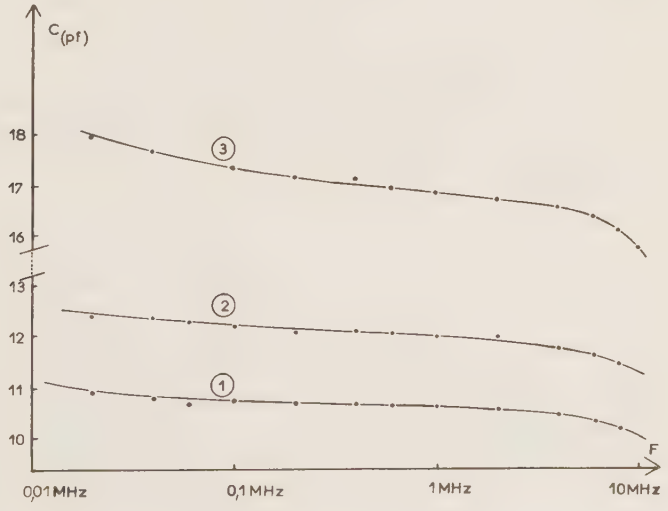


3 - Cellule de mesure.

A : manchon à circulation d'eau.
B : électrode extérieure.
C : solution à mesurer
D : électrode intérieure
E : joints toriques
F : orifices de remplissage
G : plaque support "bas potentiel"
H : conducteur "haut potentiel"
J : vis de contact

4 - Capacité à vide de la cellule en fonction de la fréquence.

2 : cellule vide
1 : cellule vide sans la cale inférieure en plexiglas
3 : cellule pleine de plexiglas.



L'amplificateur hétérodyne délivre, à 1 KHz, une tension dont l'amplitude est proportionnelle à celle du signal d'entrée : on peut ainsi faire la lecture après une 2ème amplification sélective à 1 KHz au moyen d'un analyseur d'onde Wayne-Kerr A 221. Ce même analyseur peut être commuté sur la sortie du récepteur, le générateur H.F. étant alors modulé à 1 KHz. La sensibilité de 1 μV est ainsi facilement atteinte.

La précision des indications du pont est sans importance en ce qui concerne les capacités parce que nous utilisons une méthode de substitution. Par contre la mesure des conductances se fait par lecture directe du pont : la précision est alors de 2 % ; elle peut être améliorée au moyen de tables de correction, elle atteint dans ce cas 0,1 %.

La cellule de mesure

La figure 3 représente la cellule de mesure, faite en laiton, doré par galvanoplastie. Elle est connectée avec l'ensemble pont-condensateur étalon par l'intermédiaire d'une tige J comportant un filetage à grand pas. Cette tige ainsi que la barre de connexion H et G sont également dorées.

Le volume utile de la cellule est de 73 ml. Afin d'éviter la formation de bulles, nous avions prévu un système de remplissage sous vide. En fait cette précaution est inutile si on prend soin de faire un dégazage rapide des solutions à étudier dans une cloche à vide, à la température ambiante.

Avant chaque série de mesure, la cellule est polie puis soigneusement lavée avec un détergent (R.B.S. 25).

La stabilisation de la température de la cellule se fait à l'aide d'un manchon où circule l'eau provenant d'un ultra-thermostat Haake type NBS. Les variations de température de la cellule sont ainsi inférieures à 0,1° C.

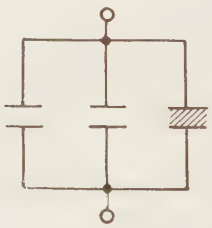
Le condensateur étalon

C'est un condensateur variable Général Radio 1422/N. Sa capacité peut varier entre 100 et 1150 pF ; les plus petites graduations correspondent à 0,2 pF ; en fait la résolution du condensateur est de 0,05 pF. Son inductance est 0,024 μH. L'erreur maximum faite par lecture directe est de 0,6 pF, elle peut être réduite à 0,1 pF par l'utilisation d'une table de correction. Nous ne l'avons pas utilisée car le principe des mesures consiste en une comparaison de diverses solutions dont les capacités sont très voisines, on peut alors admettre, avec une très bonne approximation, que les erreurs d'étalonnage sont constantes et s'annulent lorsqu'on fait la différence de deux capacités.

L'erreur de lecture pour la mesure de la capacité d'une solution est de 0,05 × 2 pF, la comparaison de deux solutions entre elles, ou de deux mesures à fréquence différente sur la même solution, sera donc accompagnée d'une erreur de lecture de 0,2 pF. Il ne s'agit là bien sûr que de l'erreur due à la limite de résolution du condensateur car il existe d'autres types d'erreurs que nous analyserons dans le paragraphe C.

Détermination de la constante de cellule

Cette détermination peut être faite par utilisation d'un liquide de constante diélectrique connue. Nous avons pris comme liquide étalon l'eau distillée pour laquelle $\epsilon_r = 80{,}37$ à 20° C. Ignorant pour l'instant les problèmes d'inductance, le schéma équivalent de la cellule est le suivant :



C_a C_u C_d

La capacité totale à vide C_o de la cellule est la somme de la capacité utile C_u et des capacités parasites C_a et C_d, dont les diélectriques sont respectivement l'air et les isolants solides. Cette dernière capacité, C_d, dont le diélectrique est un solide, peut éventuellement présenter une dispersion avec la fréquence F : cela permet d'expliquer les variations de C_o avec F. La figure 4 montre cette variation et prouve bien qu'elle est due en très grande partie à la dispersion du diélectrique solide de la cellule. De toute façon, cette variation est faible (0,2 pF dans la zone 100 KHz - 1 MHz) et nous la négligerons par la suite.

La capacité utile C_u sera calculée à l'aide de la formule :

$$C_u = \frac{C - C_o}{\epsilon_r - 1} \qquad (1$$

où C est la capacité totale mesurée lorsque la cellule est remplie du liquide de constante diélectrique ϵ_r. Pour cette détermination nous avons utilisé les tables de correction du condensateur variable. Nous avons fait la mesure à deux fréquences différentes et obtenu les résultats suivants :

F	C	C corrigé	C_o	C_o corrigé	C_u
200 KHz	272,4	272,35	12,2	12,25	3,31
600 KHz	271,5	271,45	12,0	12,05	3,27

Nous avons répété ces mesures, ce qui nous permet d'estimer l'erreur totale inférieure à ± 0,1 pF d'où :

$$C_u = 3,3 \pm 0,1 \text{ pF}$$

La constante diélectrique d'une solution inconnue dont la capacité mesurée est C_x sera donnée par :

$$\epsilon_r = \frac{C_x - (C_a + C_d)}{C_u}$$

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_u} - \frac{C_o}{C_u} + 1$$

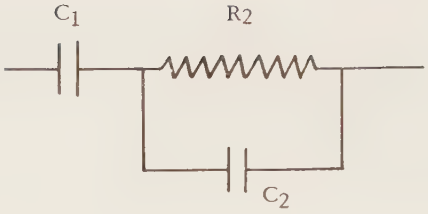
Lorsqu'on se borne à comparer la différence $\Delta\epsilon$ entre les constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 de deux solutions 1 et 2, pour lesquelles on a mesuré les capacités $C_{x,1}$ et $C_{x,2}$, cette expression se simplifie et, si l'on pose $\Delta C_x = C_{x,1} - C_{x,2}$, il vient :

$$\Delta\epsilon = \frac{\Delta C_x}{C_u} \qquad (2$$

C.- *DISCUSSION DES CAUSES D'ERREURS*

1.- *Erreurs dues à la polarisation des électrodes*

La polarisation des électrodes peut être la source d'erreurs considérables aux basses fréquences. La figure 5 montre en effet l'importance de ce phénomène : tout se passe comme si la solution présentait une constante diélectrique apparente élevée qui diminuerait très vite avec la fréquence. Un tel comportement peut s'expliquer facilement, macroscopiquement, en considérant une capacité de polarisation d'électrode C_1 en série avec l'impédance de la solution qui est représentée par un circuit R_2 C_2 parallèle.



L'admittance d'un tel circuit est :

$$a^* = \frac{GC_1^2\omega^2}{G^2 + \omega^2 (C_2 + C_1)^2} - j\omega \frac{G^2C_1 + C_1C_2\omega^2 (C_1 + C_2)}{G^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2}$$

La capacité équivalente de ce circuit, c'est-à-dire celle qui est effectivement mesurée, est donc

$$C' = C_1 \frac{G^2 + \omega^2C_1C_2}{G^2 + \omega^2C_1^2}$$

Lorsque $\omega C_1 > G$ (condition justifiée dans le cours de notre travail), cette expression se simplifie, et il vient :

$$C' = C_2 + \frac{G^2}{C_1\omega^2} \qquad (3$$

On pourrait vérifier la validité de cette expression en étudiant C' en fonction de G ou de ω, ce qui devrait permettre théoriquement de déterminer C_1. En fait C_1 est une grandeur aléatoire qui dépend de l'état de surface des électrodes. De plus la variation de C' avec ω n'est pas en ω^{-2} mais ω^{-n} avec $1,5 < n < 2$; nous avons ainsi obtenu dans une expérience $n = 1,7$; le schéma équivalent précédent n'est donc qu'approximatif et, s'il permet d'estimer l'ordre de grandeur et de comprendre le sens des phénomènes observés, il est insuffisant pour expliquer le mécanisme lui-même. On notera $\Delta C = C' - C_2$ l'erreur de polarisation d'électrodes.

De très nombreux travaux expérimentaux et théoriques portent sur la polarisation des électrodes. Ce problème intéresse de nombreuses disciplines scientifiques, parfois fort étrangères les unes aux autres. La solution théorique rigoureuse se heurte à des difficultés mathématiques pratiquement insurmontables : on est alors conduit à simplifier les hypothèses de départ et à employer des approximations. Ceci, joint à l'imprécision de nombreux résultats expérimentaux, explique la difficulté de comparer ces différents travaux.

D'une façon très générale, on dira qu'une électrode est polarisée lorsque les porteurs de charges ne peuvent s'y décharger complètement ; on dit également qu'il s'agit d'une électrode bloquante.

Lorsqu'on applique une d.d.p. continue V entre deux électrodes de ce type, il existe un courant i. S'il s'agit d'électrodes parfaitement bloquantes $i \to 0$ pour $t \to \infty$; dans le cas contraire, il existe un courant limite i_l. Dans le domaine des solutions ioniques, l'évaluation des relations qui existent entre V et i_l en fonction de la nature de l'électrode et de la solution, est un des buts de l'électrochimie (méthodes voltamétriques et polarographiques).

• Le fait que l'électrode soit bloquée peut s'interpréter par l'existence d'une charge d'espace au contact de l'électrode, charge d'espace créée par la tension V, qui est à l'origine d'une tension - V (ou force contre-électromotrice) laquelle s'oppose au passage du courant. Cette conception implique nécessairement un caractère non linéaire de la jonction (loi d'Ohm non vérifiée, présence d'harmoniques dans l'étude en courant alternatif). Dans de nombreux cas cependant, pour des valeurs relativement faibles de V, l'impédance de la jonction est

indépendante de V, entre autres lorsque $V \to 0$. Dans ce cas *l'électrode est polarisée en l'absence de toute ddp appliquée.* Un tel comportement est explicable grâce à la notion de *double couche.* L'existence de cette double couche est due à la différence des potentiels électrochimiques entre le métal de l'électrode et la solution ou le solide.

Lorsque V est alternatif, l'existence de charges d'espace au niveau d'électrodes bloquantes se manifeste sous forme de la capacité C_1 du paragraphe précédent. Il faut remarquer que C_1 dépend de la fréquence. Le temps d'établissement et de disparition de la charge d'espace dépend en effet de la cinétique de tous les mécanismes qui sont à l'origine de cette hétérogénéité locale de densité de charge. Le choix du mécanisme qui impose sa cinétique est la première approximation faite lors de l'étude théorique du phénomène.

Les références 2, 3, 4, donnent respectivement une bibliographie des phénomènes de polarisation d'électrode dans les cas : métal-semi-conducteur, métal-solide ionique, semi-conducteur-solution ionique.

Dans le cas métal-solution ionique, les travaux sont innombrables depuis la première étude classique de Gouy ; nous ne ferons que signaler quelques ouvrages généraux (5, 6, 7, 8).

Nous décrirons cependant à titre d'exemple, et pour expliciter la notion de double couche, les résultats théoriques obtenus par Mandel (9) qui sont une généralisation de ceux de Ferry (10) et ont trait à un interface métal-solution ionique (solution non " électro-active " au sens des électrochimistes). La double couche est constituée d'une couche d'ions plus ou moins spécifiquement adsorbés sur des sites du métal, dite *couche de Stern.* Au-delà de celle-ci s'étend *une couche diffuse, de Gouy-Chapman ;* sa concentration en ions décroit régulièrement avec la distance, pour atteindre la concentration moyenne, à grande distance de l'électrode. La capacité mesurée est alors la somme des 3 termes : capacité de la solution, C, celle de la couche diffuse, C_D et celle de la couche d'adsorption (que l'on pourrait assimiler à celle d'Helmholtz) correspondant au passage d'un ion de la couche de Gouy à celle de Stern. L'expression finale obtenue par Mandel est alors

$$\overline{C} = C\frac{R^2}{\bar{R}^2} + \frac{1}{2C_D\bar{R}^2\omega^2} + \frac{1}{4P_{1\to 2}^2\Gamma\bar{R}^2\omega^2}$$

où $\bar{R}$ = résistance de la solution
R = résistance mesurée

$$C_D = \frac{\epsilon \chi S}{8\pi}\,\omega\left(\frac{1}{1+\omega^2\theta^2} + \frac{A^2}{\sqrt{1+\omega^2\theta^2}}\right)$$

χ = paramètre de Debye - Hückel
A = quantité uniquement fonction de θ et ω avec :
θ = temps de relaxation de la couche de Gouy
$P_{1\to 2}$ = probabilité de passage d'un ion de la couche de Stern à celle de Gouy
$\Gamma = \frac{Ne^2}{kT}$, avec N = nombre total d'ions susceptibles de passer de 1 à 2.

Cette expression est assez peu explicite. Elle montre cependant que, d'une façon très générale, la loi de variation de C_1 avec ω ne sera pas simple et qu'il est tout à fait normal de ne point trouver une loi en ω^{-2} comme le voudrait l'expression du modèle simplifié. Si on néglige l'influence de la capacité d'adsorption, l'expression se simplifie :

$$\overline{C} = C + \frac{4\pi\sqrt{2\theta}}{\epsilon\chi SR^2\omega^{1,5}} \qquad (\text{pour } \omega\theta \gg 2)$$

ce qui donne une loi de variation en $\omega^{-1,5}$, donc assez proche des données expérimentales. Remarquons toutefois que la valeur de ϵ, constante diélectrique de la couche de Gouy, est parfaitement indéterminée.

Le schéma simplifié n'est donc qu'une représentation très imparfaite de la polarisation des électrodes. Il est cependant suffisant pour permettre l'évaluation des ordres de grandeur des erreurs introduites lors de la mesure de C_2 (équation 3).

Pour avoir la plus petite erreur possible, il conviendrait d'étudier des solutions de faible conductivité à fréquence très élevée : ces deux conditions ne sont cependant pas conciliables avec les objectifs de notre travail. Pour diminuer $\Delta\tilde{C}$, on peut également augmenter C_1, en utilisant par exemple des électrodes de Pt recouvertes de noir de Pt : la surface réelle est ainsi beaucoup plus grande que la surface géométrique.

Nous n'avons cependant pas adopté ici cette technique : les avantages que nous aurions pu en obtenir n'auraient pas compensé, pour la gamme de fréquence étudiée, les inconvénients dûs au noir de Pt, dont on peut craindre un effet catalytique néfaste vis-à-vis des molécules organiques.

On remarquera également que $\Delta\tilde{C}$ est indépendant de C_2 : pour des électrodes identiques, l'erreur relative sur C sera donc d'autant plus faible que C_2 est plus petit, d'où l'utilisation de cellules à distance inter-électrodes maximum. On peut même en principe mesurer C indépendamment de C_1 en utilisant une cellule à 2 écartements d'électrodes différents. Nous avons eu recours à un tel procédé, mais nous l'avons abandonné car nous avons constaté que les résultats obtenus avec une cellule à écartement constant, mais relativement important, étaient d'une précision supérieure.

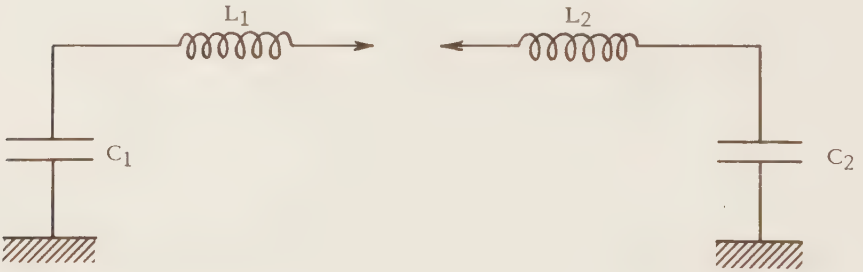
2.- *Erreurs dues aux inductances*

Les inductances résiduelles peuvent être à l'origine *d'erreurs importantes, même en B.F.*, lorsqu'il existe une conductance non négligeable, associée à la capacité que l'on veut mesurer. Ce fait ne semble pas avoir reçu toute l'attention souhaitable dans un certain nombre de travaux et il convient de faire une analyse détaillée de cette source d'erreurs, *analyse qui aboutira d'ailleurs à une remarque concernant la structure des solutions aqueuses d'ions simples.*

La figure 6 représente un schéma simplifié du système de mesure : L_1, L_2, L_3 et l sont les inductances parasites associées respectivement, au bras étalon du pont, au condensateur variable étalon, à la cellule de mesure et aux décades de conductance du pont. On suppose également que l'inductance des connexions est localisée dans ces quatre inductances.

Ayant utilisé une méthode de substitution partielle, nous allons estimer l'importance du rôle des inductances en procédant par deux étapes :

a.- La cellule est débranchée : dans ce cas, aucune décade de conductance n'est en circuit et le circuit se simplifie :



Supposons l'équilibre établi en B.F. On a alors $C_{BF} = C_1 = C_2$. Si la fréquence augmente, l'équilibre ne persistera que si $L_1 = L_2$. Dans le cas contraire, il existera une erreur ΔC et il faudra, pour rétablir l'équilibre, modifier C_2 d'une quantité $-\Delta C$. L'existence d'une inductance L se traduit par une augmentation de la capacité d'un circuit L-C suivant la loi :

$$C_{app} = C \frac{1}{1 - LC\omega^2} \qquad \text{si} \qquad LC\omega^2 \ll 1$$

On peut de même calculer facilement l'erreur ΔC :

$$\Delta C = C_{BF}^2 \omega^2 \left[\frac{L_2}{1 - L_2 C_{BF} \omega^2} - \frac{L_1}{1 - L_1 C_{BF} \omega^2} \right]$$

Comme on est loin de la résonance, cette expression se simplifie et il vient

$$\Delta C = C_{BF}^2 \omega^2 \Delta L \qquad (\Delta L = L_2 - L_1)$$

Ceci constitue l'erreur de lecture du condensateur variable étalon, avec sa connexion.

Le tableau I montre les valeurs de ΔC obtenues pour différentes fréquences, C_1 restant constant.

TABLEAU I

F (MHz)	$\omega^2 10^{-12}$	C (pF)	ΔC (pF)
0,2	1,58	380,0	0,
0,6	14,2	379,75	-0,25
0,8	25,3	379,75	-0,25
1	39,4	379,75	-0,25
2	158	380,0	0
3	355	380,75	0,75
3,5	484	381,2	1,2
4	631	381,7	1,7
4,5	799	382,3	2,3
5	986	382,95	2,95
5,5	1194	383,6	3,6

Ces résultats sont reportés sur la figure 7. Les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite, à l'exception de ceux obtenus pour les plus basses fréquences (car les isolants du pont, des connexions et du condensateur variable sont différents, d'où la dispersion en fréquence de leur constante diélectrique). Pour calculer ΔL, il convient donc de prendre pour C_{BF} la valeur extrapolée à fréquence nulle du segment de droite obtenu sur le graphique 7.

On a alors $C'_{BF} = 380,5$ pF et $L = \frac{1}{C'^2_{BF}} \frac{d\Delta C}{d\omega^2}$

d'où : $\Delta L = 0,020$ µH

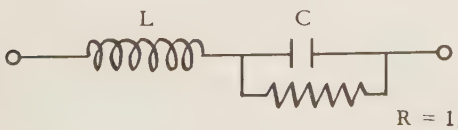
L est positif ce qui montre que l'inductance du bras étalon du pont est supérieure de 0,020 µH à celle du condensateur étalon C_2 et de la connexion. Il eût été possible d'augmenter l'inductance de C_2 de façon à avoir $\Delta L = 0$. En fait on peut voir, d'après le tableau I, que l'erreur de lecture de C_2 due à ΔL est faible : elle n'est en effet que de 1,2 pF à 4 MHz, soit 3 °/₀₀.

L'influence de cette erreur est encore réduite par le fait que nous utilisons une méthode différentielle.

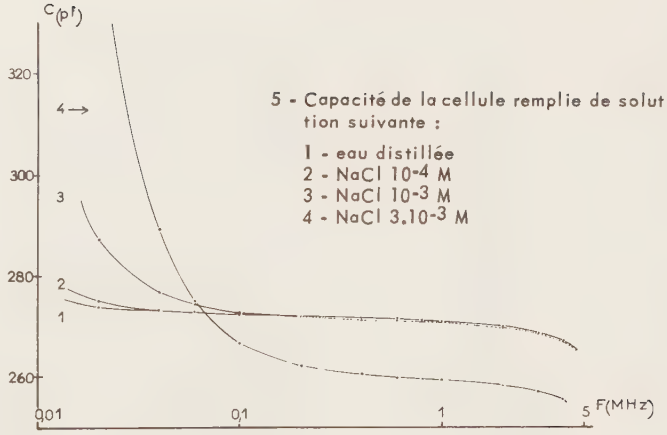
On peut donc conclure que l'erreur de lecture du condensateur étalon due aux inductances L_1 et L_2 est négligeable (< 1 °/₀₀) jusqu'à 2 MHz, et qu'à 4 MHz elle est encore suffisamment faible pour qu'on puisse ne pas en tenir compte dans les mesures différentielles.

b.- La cellule est connectée au pont : on peut alors remplacer dans la figure 6 L_1 et L_2 par ΔL. Par contre il faut tenir compte de l et L_3 :

La capacité équivalente C' du circuit R-L-C suivant est :

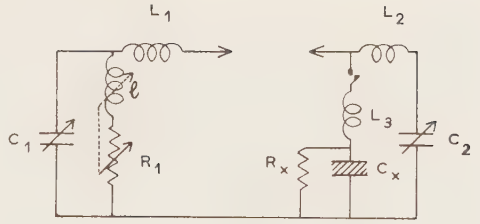


$$C' = \frac{C - LC^2\omega^2 - LG^2}{L^2\omega^2 G^2 + (LC\omega^2 - 1)^2}$$

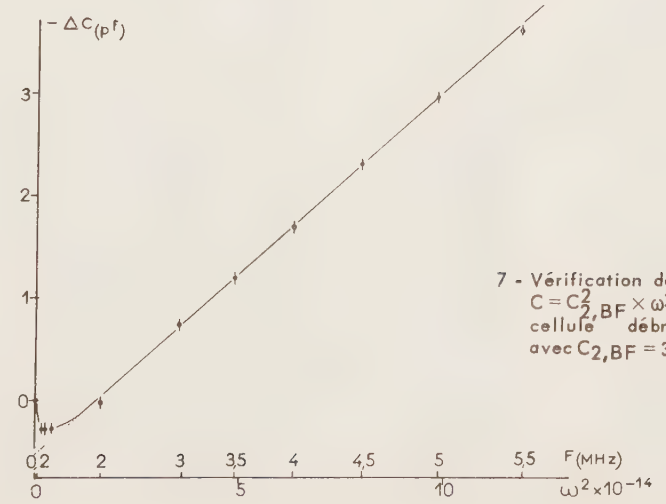


5 - Capacité de la cellule remplie de solution de NaCl de concentration suivante :

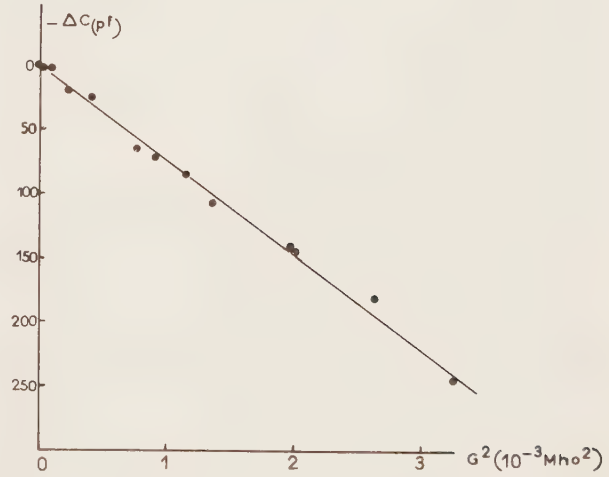
1 - eau distillée
2 - NaCl 10^{-4} M
3 - NaCl 10^{-3} M
4 - NaCl 3.10^{-3} M



6 - Localisation des inductances dans le dispositif de mesure (voir le texte).



7 - Vérification de la loi $C = C_{2,BF}^2 \times \omega^2 \times C^{te}$, cellule débranchée, avec $C_{2,BF} = 380,0$ pF.



8 - Vérification de la loi $C = C_{2,1} - C_{2,0} = C^{te} \times G^2$. La cellule est branchée, on fait varier sa conductance G en introduisant des quantités croissantes de NaCl.

Dans le cas (qui est celui de notre travail) où $LC\omega^2 < 1$ et $LG\omega < 1$, cette expression se simplifie :

$$C' = C - LC^2\omega^2 - LG^2 \qquad (4$$

L'existence d'une conductance G entraîne donc une erreur sur la mesure de C : $\Delta C' = -L\,G^2$, *indépendante de ω, donc, à la limite, encore applicable au cas du courant continu.* (Pour $R < 10\ \Omega$ il suffira que L soit égal à quelques centaines de μH pour que $\Delta C'$ soit du même ordre de grandeur que la capacité due à la polarisation d'électrode !) En haute fréquence le terme $L\omega G$ peut ne plus être négligeable devant 1 lorsque la conductance devient très élevée. On peut alors faire l'approximation suivante :

$$C'' = \frac{C - LC^2\omega^2 - LG^2}{L^2\omega^2G^2 + 1} \equiv A\,\frac{1}{1+\delta} \simeq (1 - \delta)$$

L'"erreur de conductance" qui était $\Delta C' = -LG^2$ devient alors

$$\Delta C'' = \Delta C' (1 + L\omega^2C') \qquad (5$$

Cette relation montre que $\Delta C'' > \Delta C'$ et varie avec la fréquence. C'est ce qu'on observe effectivement, ainsi que le montre le tableau suivant :

TABLEAU II

Nature de la solution	eau	NaCl 10^{-3} M		NaCl 3.10^{-3} M		NaCl 10^{-2} M	
Conductance (10^{-3} mho):	0,06	4,30		12,45		39,30	
Fréquence (MHz)	Capacité (pF)						
	C	C	ΔC	C	ΔC	C	ΔC
0,2	272,4	271,7	0,9	262,0	10,4	156,3	116,1
0,4	271,9	270,8	1,1	260,3	11,6	148,3	123,6
0,6	271,5	270,7	0,8	259,7	11,8	146,4	125,1
0,8	271,3	270,4	0,9	259,2	12,1	145,9	125,4
1	271,1	270,2	0,9	258,9	12,2	144,8	126,3
2	270,2	269,0	0,8	257,7	12,5	143,1	127,1

Le circuit équivalent du circuit du pont de mesure est différent du circuit précédent (figure 6). Sa capacité apparente est :

$$C' = \frac{C + G^2L^2C\omega^2 - LG^2}{G^2\,(1 - LC\omega^2)^2 + C^2\omega^2}$$

Lorsqu'on est loin de la fréquence de résonance ($LC\omega^2 < 1$), l'erreur due à la conductance est la même que dans le cas précédent : $\Delta C' = -LG^2$. On peut donc confondre, dans ce cas, les deux circuits équivalents.

Nous reportant à la figure 6 on pourra écrire les égalités suivantes où $C_{2,0}$ et $C_{2,1}$ sont les valeurs respectives de C_2, la cellule étant branchée et débranchée.

$$C_1 - (1 + \Delta L)\,(G^2 + C_1^2\omega^2) = C_{2,0} + C_x - L_3\,(G^2 + C_x^2\omega^2)$$

$$C_1 - \Delta L C_1^2\omega^2 = C_{2,1}$$

Nous avons vu plus haut qu'on pouvait écrire $C_1 = C_{2,1}$ avec moins de 1 °/₀₀ d'erreur jusqu'à 2 MHz, il vient alors :

$$C_{2,1} - C_{2,0} = C_x + G^2L' - \omega^2\left[L_3C_x^2 + (1 + \Delta L)\,C_{2,1}^2\right]$$

où $L' = (L_3 - l - L)$ *est l'inductance apparente de la cellule.*

L' n'est pas indépendant de G car l varie suivant les décades de conductance en circuit. Nous reproduisons dans le tableau III les valeurs de l données par le constructeur, pour lesquelles nous avons calculé les erreurs de capacité ΔC correspondantes.

TABLEAU III

Décade de conductance (10^{-3} mho)	l (μH)	ΔC (pF)
10 × 100	0,022	220 à 22.000
10 × 10	0,022	2,2 à 220
10 × 1	0,044	0,044 à 4,4
10 × 0,1	0,076	0 à 0,076
10 × 0,01	0,114	0

Compte tenu des variations de L' avec l, on peut mesurer l'inductance de la cellule $L_3 = L' + l + L$ d'après l'étude de $\frac{d(C_{2,1} - C_{2,0})}{dG^2}$ qui doit être constante et égale à L'. Comme le montre la figure 8, la courbe $C_{2,1} - C_{2,0} = f(G^2)$ est bien une droite, ce qui permet de définir et mesurer L'. Dans le cas où une solution de NaCl de comparaison n'aurait pas exactement la même conductivité que celle de la solution de DNA, on peut donc, à partir de L', effectuer une interpolation. Cet ajustement n'a évidemment d'intérêt que pour les conductances les plus élevées.

On peut mesurer L_3 à partir de L'. Pour une série de mesures faites à fréquence constante (0,6 MHz) et à conductance croissante, nous avons obtenu $L' = \frac{dC}{d(G^2)} = 0{,}072$ μH (dans la région de conductance où l est constant = 0,022 μH).

L'inductance de la cellule est alors :

$$L_3 = 0{,}114 \ \mu H$$

Nous avons également déterminé L_3 en mesurant la variation de C avec ω, la conductance étant fixe (expériences faites avec de l'eau distillée puis une solution de NaCl 10^{-3} M). On trouve $L_3 = 0{,}111$ μH.

REMARQUE :

A ± 1 % près, on retrouve la même valeur de L par les 2 méthodes, *qui sont formellement et expérimentalement indépendantes l'une de l'autre*. La concordance des résultats entraîne la remarque suivante :

Pour des concentrations en NaCl allant de 0 à 10^{-2} M, les variations de capacité sont dues à ± 1 % près aux inductances résiduelles. Il en résulte que la constante diélectrique de solutions d'électrolytes simples est la même que celle de l'eau distillée.

Cette remarque n'est évidemment valable que pour les concentrations inférieures ou égales à 10^{-2} M et à la précision des mesures près; elle est néanmoins en contradiction avec les dernières conceptions émises sur la structure des solutions ioniques (voir une revue récente de ces problèmes dans la référence 11). D'après nos résultats, la variation de C lorsqu'on passe de l'eau distillée à une solution de NaCl 10^{-2} M, toutes corrections d'inductance faites, est inférieure à 0,5 %, alors que Little (qui n'a pas considéré l'influence des inductances parasites) trouve une variation de 9 % environ (12).

II.- INSTALLATION DE MESURES ENTRE 0,6 MHz ET 100 MHz

A.- PRINCIPE ET DESCRIPTION

Nous avons effectué les mesures entre 0,6 MHz et 100 MHz au moyen d'un pont d'admittance Wayne-Kerr B 801 et d'une cellule de mesure que nous décrirons plus loin.

La précision est inférieure à celle obtenue avec le dispositif précédent en raison de l'importance que prennent, à ces fréquences, les inductances résiduelles. Afin de conserver les approximations des circuits à constantes localisées, on est alors conduit à utiliser une cellule de petites dimensions, ce qui contribue également à diminuer la sensibilité et la précision des mesures. Elles sont néanmoins suffisantes pour déterminer la dispersion en fréquence de la constante diélectrique et de la conductivité d'une solution de DNA relativement concentrée (1 g/*l*).

Comme dans le dispositif précédent, le principe des mesures est basé sur une méthode différentielle, on ne considère en effet que les différences de C et G entre une solution de DNA et une solution isoconductrice de NaCl.

Le pont Wayne - Kerr B 801 est un pont à transformateur différentiel ; nous avons fait figurer en 9 un schéma simplifié de ce pont. L'admittance à mesurer est comparée à un circuit R-C parallèle composé de la façon suivante : 2 décades de conductance (10 × 1 mMho et 10 × 10 mMho), un potentiomètre couvrant 0 à 1,2 mMho ; un condensateur variable de 60 pF (C_2 shunté par un condensateur variable d'appoint de 10 pF (C_1) (ces valeurs de capacité sont à multiplier par 3, rapport du nombre de spires du transformateur T_2). La capacité utile de la cellule de mesure a été choisie de telle sorte que toutes les mesures s'effectuent uniquement avec le condensateur d'appoint, dont la valeur effective peut varier de 0 à 30 pF.

La figure 10 représente la cellule de mesure. Elle est connectée au pont par l'intermédiaire d'une fiche coaxiale type U.H.F. que nous avons modifiée de façon à pouvoir brancher et débrancher la cellule aisément et rapidement. La cellule est en laiton, doré par galvanoplastie, et est munie d'un manchon où circule l'eau provenant de l'ultrathermostat utilisé avec la cellule précédente. La pièce (C), également en laiton doré, permet de limiter le champ électrique, les mesures sont donc indépendantes du niveau du liquide.

Ce type de cellule ainsi que le système de branchement au pont a été choisi de façon à limiter au maximum l'inductance due à la longueur et aux coudes éventuels des connexions.

Le principe de la mesure est simple : on équilibre le pont sans la cellule, puis avec la cellule. Les différences de conductance et de capacité indiquées par le pont sont égales à celles de la cellule.

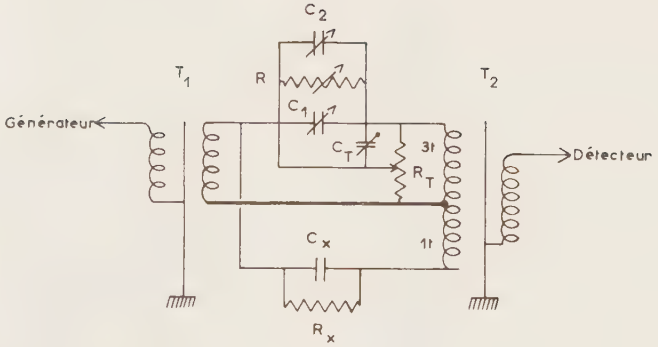
On détermine la capacité utile C_u suivant le principe déjà exposé. La capacité de la cellule vide, C_o, est cependant trop faible pour être mesurée sur le pont B 801 avec suffisamment de précision. Nous avons donc employé le pont Wayne-Kerr B 221 et obtenu la valeur $C_o = 1{,}83 \pm 0{,}01$ pF (à 10 kHz). La cellule étant remplie d'eau distillée à 20° C ($\varepsilon_r = 80{,}37$), on a : C = 25,5 pF ± 0,4 entre 0,6 et 60 MHz d'où :

$$C_u = 0{,}30 \pm 0{,}005 \text{ pF}$$

B.- PRECISION

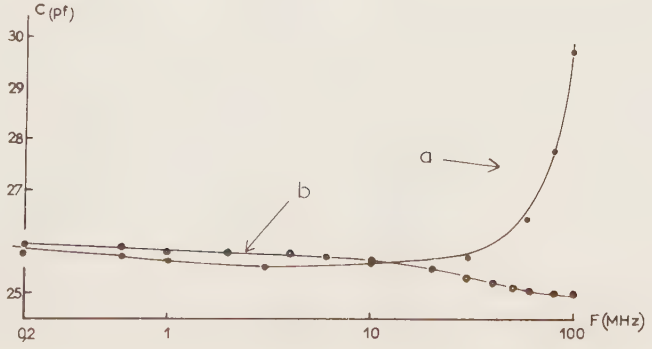
La précision de lecture du pont est de ± 0,1 pF (le condensateur est gradué en pF mais il est relativement aisé d'apprécier la capacité à mieux que 0,2 pF) ; la précision absolue est certainement moins bonne (le constructeur indique une précision de ± 2 % + 0,5 pF à 100 MHz) ; en fait cela n'est pas important dans le cas des mesures différentielles.

Nous ne reprendrons pas la discussion concernant les impédances résiduelles, car il devient pratiquement impossible, à partir de quelques dizaines de MHz, d'analyser les causes d'erreurs en raisonnant sur des circuits à constantes localisées. On peut cependant diminuer les erreurs d'inductance.



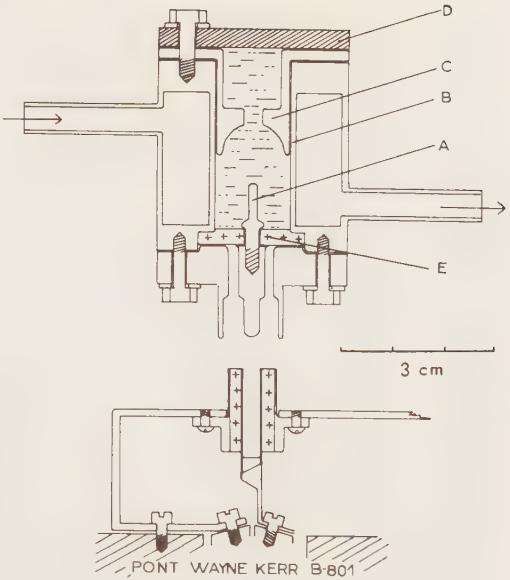
9 - Schéma du pont Wayne - Kerr B 801.

T_1 : transformateur d'alimentation
T_2 : transformateur différentiel
C_x et R_x : éléments à mesurer
R : décades de résistance et potentiomètre de mesure
C_1 et C_2 : capacités de mesure
R_T et C_T : éléments de tarage



11 - Capacité de la cellule remplie de NaCl 10^{-3} M :

a : sans compensation d'inductance
b : avec compensation d'inductance



10 - Cellule de mesure utilisée avec le pont Wayne - Kerr B 801.

A : électrode centrale
B : électrode périphérique
C : pièce métallique limitant le champ électrique
D : couvercle (plexiglas)
E : support isolant (Téflon)

Les principales inductances sont celles des transformateurs T_1 et T_2 et du condensateur de dimensions relativement importantes C_2 ; on peut alors négliger celles de C_1 et du condensateur de tarage C_T. On conçoit que, C_1 restant constant, on puisse modifier l'inductance apparente de l'ensemble en faisant varier le rapport $\frac{C_2}{C_T}$ tout en gardant la somme $C_2 + C_T$ constante : nous avons constaté que l'erreur d'inductance était minimum lorsque C_T était maximum. On peut de plus améliorer cette compensation en modifiant l'inductance de la connexion du pont à la cellule. (Ces compensations reviennent à essayer d'annuler ΔL défini dans le paragraphe précédent). La figure 11 montre 2 courbes de capacité d'une solution de NaCl 10^{-3} M en fonction de la fréquence, obtenues avec et sans ces compensations.

La précision de lecture étant de ± 0,1 pF, l'erreur de lecture d'une différence de capacité entre deux solutions sera donc de ± 0,2 pF ; en fait considérant qu'il s'agit de mesures comparatives pouvant être répétées, nous estimons à ± 0,1 pF la précision absolue sur l'incrément de capacité.

III.- INSTALLATION DE MESURE ENTRE 0,5 ET 500 Hz

A.- PRINCIPE DE LA METHODE

1.- But de la méthode

L'objet de cette installation est la mesure de la conductivité d'une solution en fonction de la fréquence dans la gamme Très Basse Fréquence (T.B.F.). Nous insistons sur le fait qu'il s'agit d'une mesure de la dispersion de la conductivité et non de sa valeur absolue.

Comme précédemment, le principe général de la mesure est la comparaison entre la dispersion de conductivité d'une solution de DNA et celle d'une solution de NaCl présentant la même conductivité moyenne.

Les remarques du chapitre I concernant les difficultés de mesure de la constante diélectrique des solutions conductrices, sont évidemment d'autant plus valables dans la gamme de fréquence envisagée ici. C'est ainsi qu'à 1 Hz, l'ordre de grandeur du rapport du courant de conduction au courant de déplacement, pour une solution aqueuse de NaCl 10^{-3} M, est de $2{,}5.10^6$: si on veut alors mesurer la capacité C avec une précision de 1 %, il faudra déterminer R à la précision relative de 10^{-8} ! Comme la conductivité dépend fortement de la température (on peut en effet admettre que $\sigma = \sigma_0 e^{-E/RT}$ avec $E \simeq 3{,}6$ K cal), la précision demandée ne pourrait être atteinte que si la température était stable à 10^{-6}° C près)

Quant à la polarisation des électrodes, nous avons vu qu'on pouvait diminuer son influence en augmentant leur écartement. Dans le cas d'une solution de NaCl environ 10^{-3} M, à 20° C, mesurée à 1,5 Hz, estimant la capacité d'électrode à la valeur raisonnable de 10 $\mu F/cm^2$, il faudrait que les électrodes fussent écartées de 1 m pour que l'erreur de polarisation d'électrode ne représente que 1 % de la capacité mesurée !

On voit par ces 2 exemples qu'il est parfaitement illusoire, dans l'état actuel de la technique, de vouloir mesurer à très basse fréquence, la constante diélectrique de solutions conductrices. Ce qui nous intéresse cependant n'est pas tellement la valeur absolue de la constante diélectrique d'une solution de DNA que sa dispersion avec la fréquence, ceci afin de mettre en évidence un éventuel phénomène de relaxation diélectrique. Or, la règle de Kramers-Kronig montre qu'à toute dispersion de la constante diélectrique ε', correspond nécessairement une absorption diélectrique ε''. Par ailleurs, le choix du modèle de relaxation le plus simple entraîne les relations de Debye concernant la dispersion de ε' et ε''. Il est, en particulier, possible dans ce cas de déterminer toutes les caractéristiques du phénomène de relaxation à partir de l'étude de ε'' en fonction de ω. Cette conclusion n'est pas modifiée de façon fondamentale lorsque le mécanisme de relaxation est plus complexe, entre autre lorsqu'il existe une distribution des temps de relaxation.

Ces remarques permettent de remplacer l'étude de $\varepsilon' = f(\omega)$ par celle de $\varepsilon'' = f(\omega)$. Comme $\varepsilon'' = \frac{\sigma_a}{\omega}$, on pourra mettre en évidence un éventuel phénomène de relaxation par la mesure de la dispersion de la conductivité en courant alternatif σ_a. Cette dispersion peut, cependant, ne représenter qu'une très faible partie de la conductivité totale. En effet, dans le cas des solutions ioniques, il faut soustraire de la conductivité totale σ, celle d'origine ionique σ_o, pour obtenir σ_a. Si $\frac{\sigma_a}{\sigma_o} \simeq 10^{-3}$, la précision relative de mesure sur σ devra être de 10^{-4} si on veut que celle de σ_a soit de 10 % seulement. C'est pourquoi nous avons été conduit à imaginer une installation de mesure qui permet de comparer à 10^{-4} près, et en fonction de la fréquence, la conductivité d'une solution de DNA à celle d'une solution isoconductrice de NaCl. (La comparaison avec une solution isoconductrice permet, par différence, d'éliminer des erreurs que nous analyserons plus loin). Cette installation est basée sur l'utilisation d'un système de mesure à 4 électrodes, dont l'application à une solution ionique en courant alternatif est inédite à notre connaissance.

2.- *Principe de la mesure à 4 électrodes en courant continu*

Le principe de la méthode à 4 électrodes est classique, son utilisation pour la mesure de la conductivité des semi-conducteurs minéraux permet ainsi d'éliminer l'influence des résistances de contact. Il a également été déjà adopté dans le domaine électrochimique : on peut en effet citer les études de conductivité en courant continu, sur des solutions ioniques simples, de Gordon et coll. (13), d'Elias et Schiff (14). On peut trouver une analyse de ces travaux dans le livre de Robinson et Stokes (15).

La figure 13 montre que cette méthode est une application directe de la loi d'Ohm. C_1 et C_2 sont des électrodes de courant, S_1 et S_2 les 2 électrodes de tension. La lecture de v aux bornes de la résistance étalon R permet la mesure de i. La conductivité de la solution est alors donnée par :

$$\sigma = \frac{K}{R} \cdot \frac{v}{V} \qquad (6$$

où K est une constante qui ne dépend que des paramètres géométriques de la cellule. On remarque ainsi que σ est indépendant de r, qui représente sur notre schéma toutes les résistances inconnues en série avec la solution. Par un tel système on peut donc, en principe, s'affranchir des erreurs dues à la polarisation des électrodes. L'origine de cette polarisation a été analysée dans le premier chapitre ; dans l'étude de la conductivité, la polarisation des électrodes est équivalente à une résistance, dite de polarisation (parfois appelée résistance de Warburg), en série avec la résistance de la solution, et qui varie d'une façon plus ou moins simple avec la fréquence. La détermination de K peut se faire simplement en mesurant le rapport $\frac{v}{V}$, la cellule contenant une solution de conductivité connue.

3.- *Les conditions d'application de la méthode à 4 électrodes au courant alternatif*

Dans la gamme T.B.F., l'erreur due à la résistance de polarisation peut ne plus être négligeable. Si on représente, d'une façon très simplifiée la polarisation d'électrode par une capacité C_1 indépendante de ω, en série avec la conductance à mesurer G, la conductance apparente sera :

$$G' = G \frac{C_1^2 \omega^2}{G^2 + C_1^2 \omega^2} \qquad (7$$

Si on veut avoir : $\frac{G'}{G} \leqslant 1 - \delta$ il faut que : $\omega \geqslant \frac{G}{C} \sqrt{\frac{1}{\delta}}$; en reprenant l'exemple cité plus haut, avec C = 10 $\mu F/cm^2$ et G = 10^{-4} Mho, l'erreur sur la mesure de G ne sera inférieure à 10^{-3} que si F > 50 Hz. Cet exemple montre qu'en T.B.F. les méthodes habituelles de mesure de conductivité sont insuffisamment précises pour que l'on puisse négliger les phénomènes d'électrode, il justifie ainsi l'utilisation du système à 4 électrodes.

La figure 14 représente le schéma simplifié du dispositif, schéma destiné à montrer l'influence des impédances parasites.

Dans le cas du courant alternatif, v et V ne sont plus proportionnels aux résistances mais au module des impédances : $|Z|$. L'impédance de la solution entre les sondes est représentée par un circuit R_2-C_2 parallèle, ($\frac{1}{2}R_1$-C_1 représente le circuit parallèle équivalent de l'impédance de la solution entre chaque sonde et électrode de courant). Comme la constante diélectrique des solutions à étudier est à priori élevée ($\varepsilon > 80$), il convient d'estimer les conditions dans lesquelles on peut confondre une résistance R et le module de l'impédance $|Z|$ du circuit R - C parallèle.

L'expression de $|Z|$ est : $|Z| = R\,(1 + R^2C^2\omega^2)^{-1/2}$

Pour des solutions aqueuses, conductrices, étudiées en T.B.F., la condition $RC\omega < 1$ est toujours remplie, on peut alors négliger $R^2C^2\omega^2$ devant 1, et il vient :

$$|Z| = R\,(1 - R^2C^2\omega^2)$$

Le terme $R^2C^2\omega^2$ constitue " l'erreur de capacité ", survenant lorsqu'on confond R et $|Z|$. Pour notre dispositif, dans les conditions les plus défavorables, F = 500 Hz et $R_2 = 6.10^4\Omega$, elle ne sera que de 10^{-3} en valeur relative si $C_2 \simeq 150$ pF, capacité qui correspondrait à une constante diélectrique de 15.000 environ ! On est donc en droit de confondre R et $|Z|$ et d'admettre que $\frac{v}{V}$ est proportionnel à la seule conductivité de la solution (car on peut également négliger l'erreur de capacité de R).

Notre montage n'étant pas symétrique par rapport à la masse, on a localisé en C' la capacité de fuite entre la cellule et la masse. Pour les conditions déjà citées et pour C' = 150 pF, ces fuites représentent 10^{-3} de la conductance de la solution. Il est inutile d'annuler C' car cette erreur est stable et n'intervient donc pas lorsqu'on se borne à des mesures comparatives.

Nous avons porté en Z_1 l'impédance de l'interface sonde-solution et en Z_2 celle de l'appareil de mesure de V. Elles doivent évidemment remplir les conditions : $Z_2 \gg Z_1$ et $Z_2 \geqslant 10^4 R_2$.

Pour R = 10 000 Ω, l'erreur sera inférieure à 10^{-4} si $Z_2 \geqslant 10^8$ Ω.

Z est l'impédance parasite des électrodes de courant.

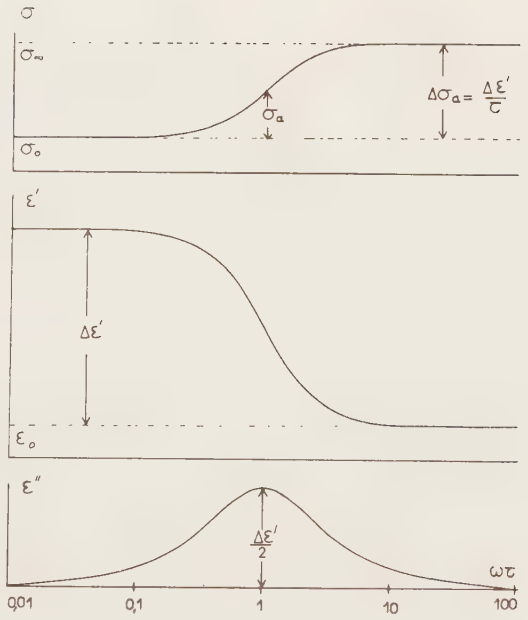
On doit tenir compte des irrégularités de champ électrique dues à la géométrie imparfaite de la cellule et à la présence des sondes de mesure : ici aussi n'intervient que la dispersion en fréquence de ces irrégularités, une telle dispersion peut alors être ramenée à l'étude du courant de déplacement dans les zones de champ électrique non uniforme : il ne s'agit là encore que d'une erreur du 2ème ordre que l'on est en droit de négliger.

Le problème expérimental se ramène donc à la mesure, en fonction de la fréquence, de la variation du rapport de 2 tensions alternatives, problème difficile en raison des exigences de stabilité, de reproductibilité et d'impédance très élevées pour la mesure de V et de v.

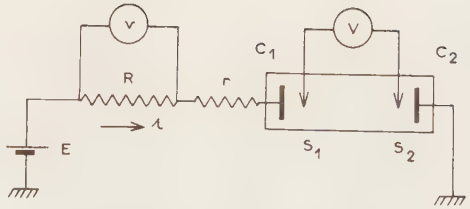
4.- Analyse du principe de mesure adopté

Pour obtenir une précision de 10^{-4} en courant alternatif, il est difficile soit de mesurer indépendamment v et V (méthode utilisée dans le cas du courant continu), soit de déterminer directement le rapport $\frac{v}{V}$. Nous nous sommes alors placés dans des conditions où l'on pouvait remplacer l'étude du rapport par celle de la différence $\Delta v = V - v$. Il est alors facile d'utiliser une méthode d'opposition ; de plus, cette opposition étant faite après détection dans notre montage, on s'affranchit ainsi des difficultés liées à un éventuel déphasage entre v et V.

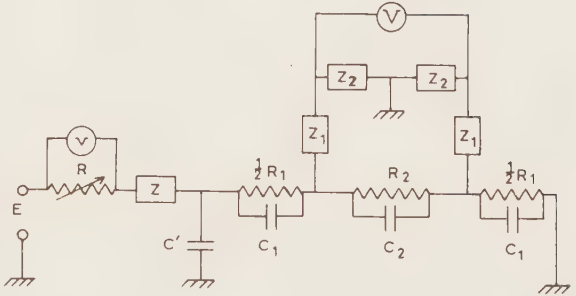
Pour justifier notre méthode d'opposition, compte tenu des remarques précédentes concernant l'influence des capacités parasites, nous allons utiliser le schéma électrique simplifié de la figure 15.



12 - Variations de la conductivité σ, des parties réelles (ε') et imaginaire (ε") de la constante diélectrique en fonction de la vitesse angulaire réduite lorsqu'il existe un phénomène de relaxation classique.



13 - Schéma simplifié d'un dispositif de mesure à 4 électrodes (voir le texte).



14 - Schéma destiné à montrer la localisation des impédances intervenant dans l'application de la méthode à 4 électrodes au courant alternatif (voir le texte).

15 - Schéma simplifié pour le calcul de sensibilité de la méthode.

R est une boîte de résistances étalonnées, r représente la résistance de polarisation, $R' = R_1 + R_2$ la résistance de la solution, R_2 est la fraction de R' située entre les sondes. On peut écrire $R_2 = kR'$ où k est un nombre inférieur à 1 déterminé par la position des sondes par rapport aux électrodes de courant. On peut également écrire d'une façon générale $\sigma = \frac{k'}{R'}$ et, d'après le principe de la méthode de mesure à 4 électrodes, $\sigma = \frac{K\,v}{R\,V}$, où $K = k.k'$ est une constante expérimentale qui ne dépend que des caractéristiques géométriques de la cellule. E est la tension d'alimentation de l'ensemble.

$\Delta v = V - v$ peut alors s'exprimer de la façon suivante:

$$\Delta v = \frac{E}{R + r + R'} (kR' - R) \qquad (8$$

En modifiant R de façon à obtenir $\Delta v = 0$, la valeur lue de R sera donc égale à kR', indépendamment de r.

Cette méthode d'opposition se ramène en fait à un système de pont qui permet, à l'équilibre, de mesurer la conductivité d'une solution en éliminant rigoureusement l'influence de la résistance de polarisation des électrodes.

Si on change la fréquence, R' et r varient de dR' et dr et l'équilibre sera rompu; calculons donc la variation $d(\Delta v)$ correspondant à celles de R' et r :

$$\frac{\partial (\Delta v)}{\partial R'} = E \frac{k (R + R' + r) + (R - kR')}{(R + R' + r)^2} \qquad (9$$

$$\frac{\partial (\Delta v)}{\partial r} = E \frac{R - kR'}{(R + R' + r)^2} \qquad (9 \text{ bis}$$

Au voisinage de l'équilibre ($R = kR'$), l'équation 9 bis est nulle et 9 se simplifie :

$$\frac{\partial (\Delta v)}{\partial r} = E \frac{k}{R + R' + r}$$

On élimine ainsi les variations de la résistance de polarisation avec la fréquence. Dans nos conditions expérimentales nous avons constaté que : $r \ll R + R'$, il est alors possible d'écrire :

$$d (\Delta v) = E \frac{k}{1 + k} \frac{dR'}{R'} \qquad (10$$

Après avoir réalisé l'équilibre à une fréquence de référence F_R, la déviation mesurée Δv, lorsque la fréquence varie, sera donc proportionnelle à la dispersion de conductivité de la solution, dispersion que l'on peut ainsi directement déterminer, sans avoir à équilibrer le dispositif à chaque fréquence.

Cette méthode permet donc de mesurer la dispersion en fréquence de la conductivité d'une solution conductrice, dans la gamme TBF, indépendamment de tout effet perturbateur dû à la polarisation des électrodes.

En pratique on mesure v et V après amplification et l'opposition se fait après détection. Ceci nécessite des caractéristiques de stabilité et de réponse en fréquence de l'ensemble amplification - détection qui seront discutées plus loin.

B.- DESCRIPTION DE LA METHODE

1.- *Description générale*

La figure 16 montre la disposition générale de notre ensemble de mesure. La tension TBF de fréquence variable est fournie par un générateur CRC, type GB 64 (0,005 à 500 Hz). ou OTECNA type T-2407-A (1,5 Hz à 150 kHz) alimenté sur piles. Le générateur alimente successivement une boîte de résistances de précision (A.O.I.P. type RD6) et la cellule de mesure.

Les tensions v et V sont détectées en D, après amplification, au moyen de tubes thermoélectriques type TH 1 (La Radiotechnique). Ce sont des détecteurs quadratiques, caractéristique qui diminue le bruit et la dérive à court terme des sondes et électrodes de courant ainsi que des amplificateurs. Leur fonctionnement est rigoureusement indépendant de la fréquence.

Ces détecteurs conviennent particulièrement bien à un système d'opposition. Pour la plus grande sensibilité à laquelle nous avons utilisé notre dispositif, il existe une différence de température entre les 2 thermocouples de l'ordre de 10^{-4}° C.

Ils présentent par contre l'inconvénient d'une faible impédance d'entrée (75 Ω), c'est pourquoi il est indispensable de les attaquer à partir d'amplificateurs A de gain unité, impédance de sortie nulle ; de plus les amplificateurs utilisés pour la mesure de V sont précédés de 2 préamplificateurs électrométriques P. La conception et les caractéristiques de ces amplificateurs seront décrites plus loin.

Les thermocouples délivrent une tension continue $v_{=}$ $V_{=}$ que l'on oppose. On mesure la différence $\Delta V_{=}$ au moyen du millimicrovoltmètre Keithley type 149 (limite de sensibilité = 10^{-9} v). En raison de la durée des expériences, il est indispensable de suivre les indicati- du microvoltmètre sur un enregistreur.

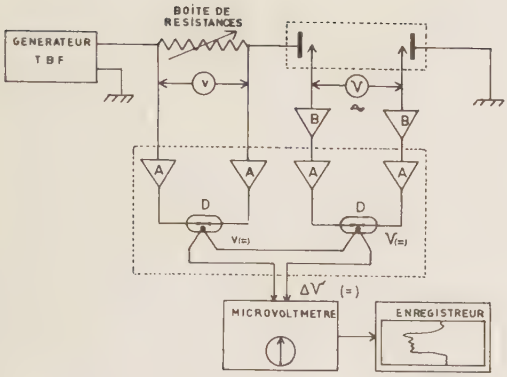
2.- *La cellule de mesure* (figure 17)

Chacune des 2 flasques en plexiglas B comporte un disque en platine C, collé, qui constitue une des 2 électrodes de courant. La solution est contenue dans un tube en pyrex A, terminé par 2 rodages plans maintenus sur B par les colliers D, les tubulures T, terminées par un rodage RIN-00, permettent le passage et la fixation des sondes de potentiel S.

Celles-ci sont constituées d'un fil de platine (diam. 0,6 mm) scellé dans un capillaire en pyrex et ne dépassant que de 2 mm environ. Les rodages en téflon R permettent le positionnement rigide des sondes. Ce point est important car une variation de la distance entre chaque sonde de 0,01 mm suffit à entraîner une variation relative apparente de la conductivité de l'ordre de 10^{-3}. L'ensemble est placé dans une cuve contenant de l'eau à 20° C dont les variations de température sont inférieures à 0,05° C. Afin de diminuer au maximum la valeur des résistances de polarisation, les électrodes de courant et de tension sont recouvertes de noir de platine. Le tableau suivant donne les conductances G_1 et G_2, mesurées en fonction de la fréquence entre les sondes 1 et 2 d'une part et la même électrode de courant d'autre part, la cellule étant remplie d'une solution de NaCl 10^{-3} M.

TABLEAU IV

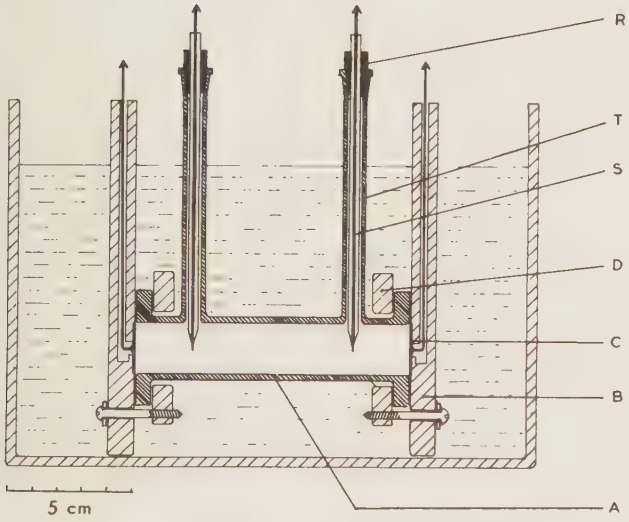
F (Hz)	G_1 (10^{-6} mho)	G_2 (10^{-6} mho)	$\frac{G_1}{G_2}$
200	84,60	49,50	1,71
400	84,20	48,76	1,72
600	84,20	48,82	1,72
800	84,20	48,86	1,72
1000	84,19	48,80	1,72



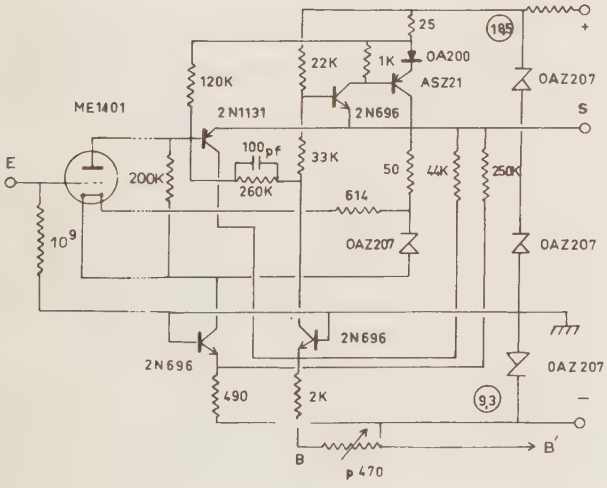
16 - Disposition générale de l'ensemble de mesure.

A = amplificateur de courant
B = préamplificateur à tube électromètre
D = détecteur (tube thermocouple)

Les parties entourées d'un pointillé sont maintenues à température constante.



17 - Schéma de la cellule de mesure à 4 électrodes, voir le texte.



18 - Schéma d'un préamplificateur P (tube ME 1401) et d'un amplificateur de courant A.

On remarquera ainsi que non seulement ces conductances varient peu avec la fréquence, mais aussi leur rapport; l'impédance due à la polarisation des électrodes (Z_1 et Z de la figure 14) est donc faible et de toutes façons négligeable devant Z_2.(1)

3.- *Description des amplificateurs*

Il est nécessaire que les amplificateurs présentent une impédance de sortie faible : en effet, le courant qui traverse le filament chauffant des tubes détecteurs doit être de 5 mA environ. La stabilité du gain doit être meilleure que 10^{-4} et ceci dans la gamme 0,5 Hz - 1 kHz ; les exigences de bruit et de dérive sont moins grandes à cause du type de détection adopté. En raison de la valeur du niveau d'entrée ($V \simeq 300$ mv) et de l'impédance du filament des tubes TH1 le gain doit être égal à 1. Les points de mesure des tensions v et V ne sont pas reliés à la masse. Ceci nécessite des amplificateurs différentiels (à entrée flottante), il faut donc 4 amplificateurs ; 2 sont utilisés directement pour la mesure de v ; la mesure de V, par contre, nécessite des préamplificateurs P. En effet, il faut que l'impédance d'entrée soit très élevée : dans le cas limite que nous nous sommes imposés ($R_2 = 10$ kΩ), on doit avoir $Z_2 > 10^8$ Ω. Nous avons donc fixé à 10^9 Ω l'impédance d'entrée des amplificateurs. Cette condition est remplie en utilisant un tube électromètre miniature ME 1401 pour chaque sonde. L'utilisation de ce tube évite de plus de polariser les sondes par le courant grille, lequel est inférieur à 10^{-13} A. Nous avons représenté sur la figure 18 le schéma d'un amplificateur A associé à son préamplificateur P que nous allons maintenant sommairement décrire (pour plus de détails voir la référence 16). L'amplificateur A est de conception classique. Afin d'assurer la stabilité de gain il comporte des transistors au silicium et est placé, ainsi que les tubes thermoélectriques, dans une enceinte à température constante. La faible impédance de sortie est due à la présence d'une boucle de réaction positive de gain ajustable permettant d'annuler l'impédance de sortie, donc de s'affranchir d'éventuelles variations de l'impédance d'entrée de TH_1. L'impédance de 10^9 Ω à 500 Hz correspond à une capacité d'entrée inférieure à 0,3 pF, donc de 2 ordres de grandeur inférieure à la capacité géométrique du circuit d'entrée. On résout cette difficulté en utilisant un taux de réaction négative élevé (40 db) entre la sortie de A et l'entrée de P. Il est très important, pour la stabilité du gain, que l'alimentation de A et P soit parfaitement régulée (régulateur de tension Novostab). Des précautions particulières ont été prises pour l'alimentation du filament du tube électromètre. On a pu vérifier que le gain était stable à 10^{-4} dans la bande de fréquence 0,5 Hz - 1 kHz ; dans cette gamme, l'impédance d'entrée (mesurée au pont) est toujours $> 10^9$ Ω, la bande passante est plate à ± 1 db jusqu'à 200 kHz. Ces chiffres ne sont pas modifiés d'une façon significative lorsque ces mesures sont faites avec une résistance de 470 kΩ en série avec l'entrée de P.

4.- *Déroulement des mesures - contrôles généraux*

La mesure de la dispersion de σ consistera à annuler $\Delta V'$ au moyen de R à une fréquence de référence F_R puis à faire varier la fréquence, tout en enregistrant les variations $\Delta V'$ correspondantes. Il conviendrait de prendre pour F_R la fréquence la plus basse ; nous avons adopté, pour des raisons de rapidité, $F_R = 500$ Hz, choix sans inconvénient tant que F_R se trouve en dehors d'une zone de dispersion.

---

(1) Soit : l_1 et l_2 les distances des sondes 1 et 2 à une électrode de courant, A une constante qui dépend uniquement des facteurs géométriques de la cellule et de la conductivité de la solution, $(R)_\omega$ la résistance de polarisation des sondes 1 et 2, qui dépend de ω ; on suppose la résistance de polarisation de l'électrode de courant négligeable devant $(R)_\omega$ en raison du rapport des surfaces actives ; les résistances mesurées sont :

$$R'_1 = (R)_\omega + A l_1$$
$$R'_2 = (R)_\omega + A l_2$$

On voit alors que le rapport R'_1 / R'_2 ne sera indépendant de ω que si $(R)_\omega$ est beaucoup plus faible que $A l_1$ ou $A l_2$.

Pour déterminer une courbe de dispersion, on fait la mesure à une vingtaine de fréquences différentes ; on intercale tous les 3 ou 4 points une mesure à 500 Hz de façon à tenir compte d'une éventuelle dérive du système de mesure. De toute façon, il est indispensable d'attendre la stabilisation des amplificateurs et de la température de la solution avant chaque mesure ; cette période peut atteindre 1 à 2 h. Au moyen du potentiomètre p (figure 18) on supprime une éventuelle tension continue de polarisation résiduelle des sondes, puis on applique la tension TBF ($E \simeq 2,5$ v) réglée à F = 500 Hz. On annule $\Delta V'$ (sur la gamme 0 – 10 µV du microvoltmètre) en modifiant la valeur de R : on note cette valeur. On fait varier la fréquence et on note chaque fois la déviation *d* sur l'enregistreur, on poursuit ainsi pour toute la gamme TBF. On termine à 500 Hz en modifiant R d'une quantité connue ΔR, on obtient alors une déviation de l'enregistreur D qui permet ensuite, par interpolation, de transformer les déviations *d* en variations de résistance. Il est ensuite facile de transformer ces ΔR en variation de conductance puis de conductivité, une fois déterminée la constante géométrique K (une *augmentation* de σ se traduit sur l'enregistreur par une déviation qui peut être annulée en *diminuant* R).

A titre d'exemple, nous allons présenter les résultats complets obtenus lorsqu'on remplace la cellule par un pont de résistance, une résistance métallique R_2 étant branchée entre les deux préamplificateurs. La résistance totale du pont est de 30 000 Ω environ, on a mesuré au moyen d'un pont Wayne - Kerr B 221, à 1592 Hz, la valeur de R_2 : $R_2 = 10\,080\ \Omega \pm 0,1\ \%$. On réalise l'équilibre à 500 Hz pour $R = R_{500\ Hz} = 39200\ \Omega$, d'où $G'_{500\ Hz} = 25,50$ Mho. Le rapport k dans ce cas est donc : $k = \frac{R_{500\ Hz}}{R_2} = 3,89$. La déviation D obtenue sur l'enregistreur, à 500 Hz, pour une variation de 300 Ω de R est : D = 135 mm. Nous avons porté sur le tableau suivant les déviations *d* obtenues en fonction de la fréquence. A partir de *d*, on calcule les variations ΔR correspondant à R, d'où R, G' puis $\Delta G' = G'_{500\ Hz} - G'$ et finalement, compte tenu de k, G et ΔG en fonction de la fréquence.

TABLEAU V

F (Hz)	*d* (mm)	ΔR (Ω)	R' (Ω)	$G' = \frac{1}{R'}$ (10^{-8} mho)	$\Delta G'$ (10^{-8} mho)	ΔG (10^{-8} mho)
500	0	0	39 200	2551,02	0	0
400	1	2,22	39 202,2	2550,88	0,14	0,545
300	2,5	5,55	39 205,55	2550,66	0,36	1,4
200	3	6,67	39 206,7	2550,58	0,44	1,72
150	4,5	10	39 210	2550,37	0,65	2,53
125	5	11,1	39 211,1	2550,30	0,72	2,80
100	6	13,3	39 213,3	2550,15	0,87	3,38
80	6,5	14,4	39 214,4	2550,08	0,94	3,66
60	7	15,5	39 215,5	2550,01	1,01	3,92
80	8	17,75	39 217,8	2549,86	1,16	4,50
40	8,5	18,85	39 218,9	2549,79	1,23	4,80
30	9,5	21,0	39 221,0	2549,65	1,37	5,32
25	10	22,2	39 222,2	2549,57	1,45	5,65
20	10,5	23,4	39 223,4	2549,50	1,52	5,90
15	11,5	25,6	39 225,6	2549,35	1,67	6,50
12,5	12,5	27,8	39 227,8	2549,21	1,81	7,05
10	13	28,9	39 228,9	2549,14	1,88	7,30
8	14	31,1	39 281,1	2549,00	2,02	7,85
6	15	33,3	39 233,3	2548,85	2,17	8,45
5	15,5	34,4	39 234,4	2548,78	2,24	8,70
4	16,5	36,7	39 236,7	2548,63	2,39	9,30
3	16,5	36,7	39 236,7	2548,63	2,39	9,30
2,5	17,5	38,9	39 238,9	2548,50	2,52	9,80
2	18	40	39 240,0	2548,42	2,60	10,10
1,5	18,5	41	39 241,0	2548,35	2,67	10,40
1,25	19,3	42,7	39 242,7	2548,24	2,78	10,80
1	19,5	43,3	39 243,3	2548,20	2,83	11
0,8	20,0	44,9	39 244,9	2548,06	2,96	11,5

A l'aide de ces résultats, nous avons tracé la courbe $\Delta G = f(\log F)$ qui est représentée par la figure 19-a. On remarque qu'il existe une variation, peu importante et régulière, de ΔG avec F. En fait, il ne peut s'agir que d'une dispersion apparente que nous attribuons à des différences entre les courbes de réponse des amplificateurs. De toute façon cette dispersion est faible et parfaitement reproductible, donc négligeable lorsque l'on compare deux solutions entre elles.

Nous avons également porté les résultats obtenus lorsque R_2 est shunté par une capacité de 47 pF : on confirme ainsi le fait que notre dispositif ne mesure que le courant de conduction (à la précision de 10^{-4}, et dans les conditions de fréquence et de résistance que nous avons délimitées au début de cette étude). L'examen des 2 courbes b et c de la figure 19 (obtenues avec une solution NaCl 10^{-3} M à 20° C) démontre également l'influence de la capacité de fuite C' entre la solution et la masse, représentée par l'eau de la cuve à température constante (figure 14) : elle se manifeste en effet par une augmentation rapide de G lorsque la fréquence dépasse environ 100 Hz, cette augmentation disparaît lorsqu'on annule C' (cellule placée dans l'air au lieu d'être dans l'eau) et on retrouve bien la courbe de réponse de la résistance métallique : la conductivité d'une solution de NaCl est indépendante de la fréquence, à la précision de 10^{-4}, dans la gamme 0,8 – 500 Hz. L'effet perturbateur de C' est reproductible d'une solution à l'autre, on peut donc le négliger dans les mesures différentielles.

Nous avons également vérifié expérimentalement que l'impédance Z_1 de l'interface sonde - solution ne peut être à l'origine d'aucune variation : en effet, les résultats obtenus avec la résistance métallique ne sont pas modifiés (à 10^{-4} près) si on la connecte aux préamplificateurs à travers des résistances de 0,47 MΩ, valeur qui est au minimum d'un ordre de grandeur supérieure à celle de Z_1, ainsi que nous avons pu le mesurer.

5.- *Exploitation des résultats*

On peut donc déterminer la variation avec la fréquence de la conductance de la cellule remplie d'une solution donnée, puis, en faisant la différence entre ces mesures et celles de résistances idéales, on pourrait obtenir la véritable dispersion de la conductance. En réalité il est préférable de comparer la solution inconnue avec une solution de NaCl isoconductrice, laquelle ne présente pas de variations avec F ainsi que nous venons de le montrer. On s'affranchit ainsi d'éventuelles erreurs liées à la cellule elle-même, et qui pourraient varier avec la conductivité de la solution. Connaissant $G = f(\omega)$ on calcule facilement la conductivité $\sigma = f(\omega)$ en ayant déterminé au préalable la constante de cellule. Pour cela nous avons utilisé une solution de NaCl 10^{-3} M, pour laquelle $\sigma = 123.10^{-6}$ mho (à 20°). Nous avons mesuré pour cette solution R = 58 '900 Ω, d'où $G = 1{,}70.10^{-5}$ mho et comme $\sigma = G \times K$, il vient : K = 7,24.

Dans l'évaluation des propriétés diélectriques dynamiques à partir de l'étude de la dispersion de la conductivité, n'intervient que la fraction σ_a de la conductivité qui varie de 0 à $\Delta\sigma_a$ lorsque ω passe de 0 à ∞. Il faut donc, lors de l'analyse d'une courbe de conductivité, soustraire de σ la quantité σ_S indépendante de F.

La détermination de σ_S appelle les remarques importantes suivantes :

On pourrait envisager d'utiliser la valeur de σ mesurée en courant continu, ceci est cependant impossible pour les 2 raisons suivantes :

1.- Les mesures en courant continu ne sont pas réalisables avec notre dispositif : la dérive à long terme des amplificateurs et des tubes thermoélectriques est supérieure à 10^{-4}. Il faudrait de plus employer des sondes de mesure rigoureusement impolarisables et symétriques (comme l'ont fait Gordon et coll., Elias et Schiff).

2.- Pour des raisons théoriques, il n'est pas justifié de prendre la valeur de σ pour $\omega = 0$: en effet, il peut exister entre la fréquence inférieure de mesure et $\omega = 0$ un grand nombre, théoriquement une infinité, de zones de dispersion de σ.

Cette dernière remarque nous autorise alors à définir σ_s comme la valeur de la conductivité mesurée à une fréquence où il n'existe plus de dispersion décelable (à la précision des mesures près), fréquence immédiatement inférieure à celles de la zone de dispersion. Pour pouvoir définir σ_s, *on doit donc observer expérimentalement une zone de fréquence où* σ *soit indépendant de* F après la zone de dispersion (en allant vers les basses F). Ceci est également valable, lors de l'étude de $\varepsilon' = f(\omega)$ pour la détermination de ε_s. La non-observation de cette précaution élémentaire, ou la détermination de σ_s (ou ε_s) à partir d'extrapolations hardies, semblent être à l'origine des variations que l'on peut parfois constater dans l'évaluation de certains temps de relaxation.

Dans le cas d'un mécanisme de relaxation simple de type Debye, σ_a varie avec ω suivant la loi $\sigma_a = \Delta\sigma_a \dfrac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}$. Comme $\varepsilon_r'' = \dfrac{\sigma_a}{\varepsilon_o\omega}$, on pourra écrire $\varepsilon_r'' = \dfrac{\Delta\sigma_a\ \omega\tau^2}{\varepsilon_o(1+\omega^2\tau 2)}$

Dans ce cas l'étude de $\varepsilon'' = f(\log\omega)$ apportera les renseignements suivants :

Pour $\omega\tau = 1$, la courbe passe par un maximum dont l'abscisse permet de calculer τ. D'autre part pour $\omega\tau = 1$ on a : $\varepsilon''(\max) = \dfrac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$

L'étude de la conductivité permet donc de déterminer l'incrément diélectrique statique.

Lorsqu'il existe une distribution des temps de relaxation, ces conclusions ne sont pas modifiées de façon fondamentale. On peut en effet considérer alors un temps de relaxation moyen; quant à $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, on sait qu'on peut déterminer sa valeur à partir de la surface de la courbe $\varepsilon'' = f(\log\omega)$ qui est indépendante de l'existence de la fonction de distribution de τ et de sa nature.

Nous utiliserons les formules pratiques suivantes :

$$\tau = \frac{1}{2\pi F_c}$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma_a}{F_c}\ \frac{100}{2\pi.8{,}854.10^{-12}}$$

où : F_c = fréquence critique
$\sigma_a = K \times G_a$ (mho.cm^2)

d'où : $$\varepsilon_r'' = 1{,}798.10^{12}\ \frac{\sigma_a}{F_c} \qquad (11$$

*

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Toutes corrections faites, on peut donc mesurer avec une certaine précision, entre 10 KHz et 100 MHz, la valeur absolue de la constante diélectrique de solutions de DNA. Cette précision est suffisante pour pouvoir comparer entre elles les propriétés diélectriques de solutions différentes. Par contre, entre 0,8 et 500 Hz, la précision des mesures est insuffisante, il est alors très difficile de faire de telles comparaisons. Aussi le but principal des mesures effectuées dans la gamme T.B.F., est seulement la recherche d'un phénomène de relaxation.

Nous diviserons donc ce chapitre en deux parties. La première correspond aux résultats obtenus entre 10 kHz et 100 MHz, la deuxième à ceux obtenus entre 0,8 et 500 Hz. Le but différent des mesures effectuées dans ces deux gammes de fréquence justifie cette division.

*

I.- RESULTATS OBTENUS EN HAUTE FREQUENCE

A.- *DEFINITION EXPERIMENTALE DE L'INCREMENT DIELECTRIQUE*

Nous allons, dans ce qui suit, chercher tout d'abord à obtenir une grandeur diélectrique caractéristique de la molécule de DNA. A défaut de théories certaines, permettant de calculer directement une polarisabilité ou un moment permanent à partir des données expérimentales, on est dans l'obligation d'utiliser une grandeur empirique. Celle-ci ne traduit alors que l'augmentation de la constante diélectrique de la solution due à la présence d'un certain nombre de molécules de soluté.

On définit en général l'incrément diélectrique δ par : $\delta = \frac{\Delta\varepsilon_s}{C}$, où $\Delta\varepsilon_s$ représente l'augmentation de la constante diélectrique relative à *fréquence nulle*, ε_s, lorsqu'on introduit C mole de molécules par litre de solution (la concentration est toujours suffisamment faible pour que l'on puisse confondre les volumes du solvant et de la solution). Cet incrément est généralement représenté par $\mathcal{J}$ lorsqu'on définit la concentration c en g de soluté par litre de solution. Le poids moléculaire moyen d'un dinucléotide est $M \simeq 900$ si on admet que chaque fonction phosphate est salifiée par un atome de Na et que l'hydratation " moyenne " des échantillons secs, conservés au réfrigérateur, est de 20 %. Pour le DNA, la relation entre δ et $\mathcal{J}$ sera donc donnée par :

$$\delta \simeq 900\,\mathcal{J}$$

δ étant exprimé par mole du sel de sodium du dinucléotide.

Nous n'adopterons pas la terminologie précédente. Il nous semble en effet plus logique et plus pratique d'appeler :

$\Delta\varepsilon_s$: incrément diélectrique

$\delta = \frac{\Delta\varepsilon_s}{C}$: incrément diélectrique molaire

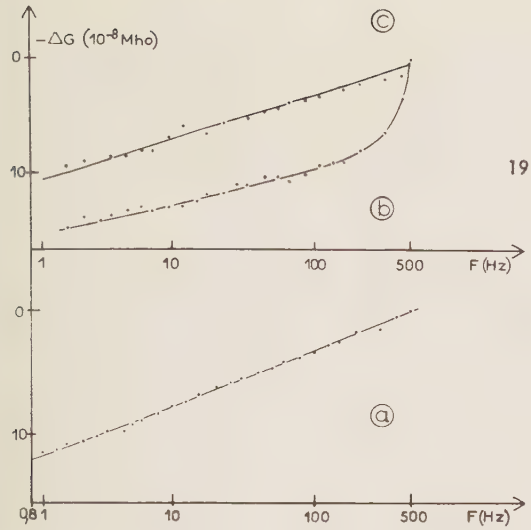
$\mathcal{J} = \frac{\Delta\varepsilon_s}{c} \simeq \frac{\delta}{900}$: incrément diélectrique spécifique

1.- *Préparation et contrôle des solutions de DNA*

Nous avons utilisé des échantillons de DNA préparés dans le service de biologie du C.R.M. de Strasbourg (groupe de Monsieur POUYET). Nos expériences ont uniquement porté sur du DNA de thymus de veau (lots V 216, V 247, et V 257 ; $\varepsilon_p \simeq 6.100$, $M_w \simeq 6{,}5.10^6$).

On sait que la molécule de DNA est formée d'une double hélice et l'on admet généralement que les deux chaines formant cette double hélice sont maintenues par des liaisons hydrogène. Lorsqu'on élève la température d'une solution de DNA, ces deux chaînes se séparent l'une de l'autre : c'est la " fusion " de la double hélice, fusion qui se manifeste par divers phénomènes physico-chimiques, notamment une augmentation de la densité optique (D.O.) de la solution à 2.600 Å, hyperchromie traduisant la dénaturation thermique du DNA.

Lorsqu'on refroidit la solution, un certain nombre de liaisons hydrogène peuvent se reformer, ce qui permet d'obtenir de nouvelles zones en double hélice ; c'est la renaturation. Avec le DNA de thymus de veau et lors d'un refroidissement rapide, cette renaturation est cependant très faible. La " température de fusion " du DNA dépend directement de la force ionique de la solution. Pour que les solutions étudiées soient stables, non dénaturées, il faut donc que la force ionique soit suffisante ; une force ionique trop élevée entrainerait cependant une conductivité exagérée des solutions, ce qui rendrait toute mesure diélectrique impossible. C'est pourquoi nous avons adopté la force ionique 10^{-3} (avec NaCl 10^{-3}M) pour laquelle la température de fusion est voisine de 50° C : à la température ambiante les solutions de DNA ne sont donc pas dénaturées. En fait, nous avons contrôlé à chaque mesure



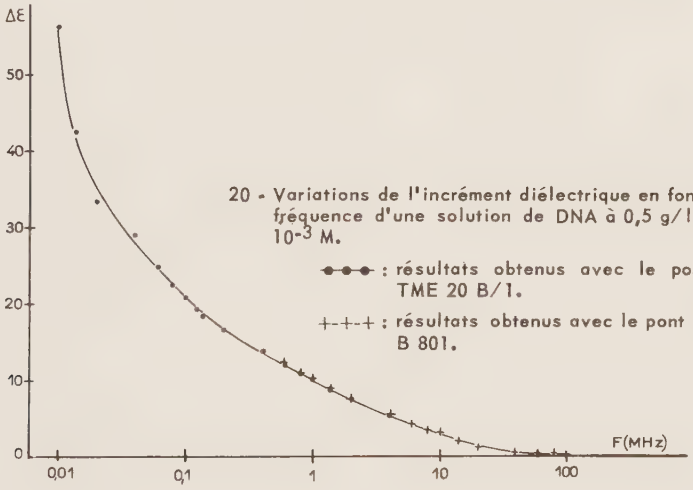
19 - Variations apparentes de la conductivité avec la fréquence.

a = courbe obtenue avec une résistance métallique de 10 080 Ω (shuntée ou non par une capacité de 47 pF).

b = courbe obtenue avec la cellule remplie d'une solution de NaCl 10^{-3} M, à 20°.

c = courbe obtenue avec la même solution, à 20°, mais en ayant supprimé la capacité répartie de fuite entre la cellule et la masse (cellule hors de la cuve à circulation d'eau).

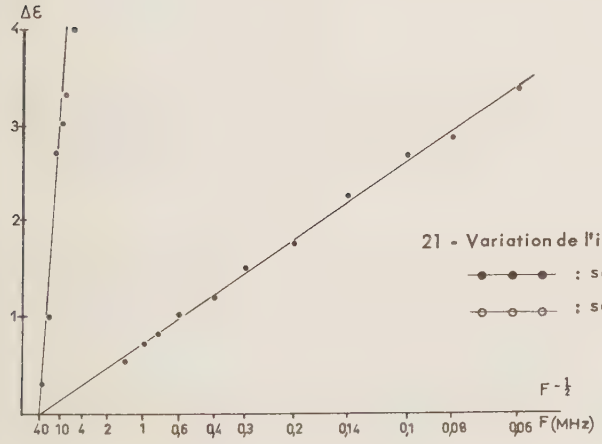
$$\Delta G = G_F - G_{500\,Hz}$$



20 - Variations de l'incrément diélectrique en fonction de la fréquence d'une solution de DNA à 0,5 g/l dans NaCl 10^{-3} M.

●-●-● : résultats obtenus avec le pont Marconi TME 20 B/1.

+-+-+ : résultats obtenus avec le pont Wayne-Kerr B 801.



21 - Variation de l'incrément diélectrique en fonction de $F^{-1/2}$.

●-●-● : solution de DNA à 0,08 g/l dans NaCl 10^{-3} M.

o-o-o : solution de DNA à 0,5 g/l dans NaCl 10^{-3} M.

l'état natif du DNA au moyen du test d'hyperchromie : il consiste à mesurer l'augmentation relative de la D.O. après une dénaturation thermique, 30 mn à 100° C dans un tube en Pyrex scellé. Nous avons vérifié au préalable que ces conditions étaient suffisantes pour obtenir une dénaturation complète, mais sans dégradation, pour la force ionique 10^{-3} (l'hyperchromie est indépendante de la durée du chauffage entre 3 mn et 1 h). L'hyperchromie ainsi obtenue varie entre 30 et 35 %, ce qui démontre que les solutions de départ n'étaient pas dénaturées avant chauffage. Ce procédé est plus simple que la mesure absolue de ε_P.

Les solutions ont été préparées de la façon suivante :

1) Préparation des solvants : le NaCl, produit " pur pour analyse " (Merck), est desséché à 500° C pendant une heure, puis dissous dans de l'eau (distillée dans un appareil en silice après passage sur une colonne échangeuse d'ions). Ces solutions sont renouvelées toutes les semaines environ.

2) Préparation d'un gel concentré de DNA à 1 % : on ajoute progressivement (en 24 à 36 heures), et à froid, le solvant (NaCl 10^{-3}M) au DNA sec.

3) Préparation d'une solution stock à 1 °/$_{00}$: on ajoute la solution de NaCl 10^{-3}M au gel précédent. Cette solution est agitée pendant 24 heures à froid. On centrifuge ensuite (1 heure, 16.000 *g*). La solution finale à 1 g/l se conserve très bien quelques semaines à basse température (contrôles spectroscopiques).

2.- *Variation des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence de mesure*

Nous avons représenté sur la figure 20 une courbe typique des variations de $\Delta\varepsilon$ en fonction du logarithme de la fréquence pour une solution de concentration en DNA de 0,5 g/l dans NaCl 10^{-3}M. D'autres échantillons de DNA nous ont donné des courbes identiques, à l'exception, peut-être, des points obtenus aux fréquences les plus basses, fréquences auxquelles les erreurs de polarisation d'électrode ne sont plus négligeables. On remarque que la variation de $\Delta\varepsilon$ avec F est monotone et qu'on ne peut mettre en évidence, vers les basses fréquences, une zone où $\Delta\varepsilon$ soit indépendant de F : *on ne peut donc pas définir* $\Delta\varepsilon_S$, qui correspond à l'incrément diélectrique statique. On remarque également que la chute de $\Delta\varepsilon$ vers les hautes fréquences est parfaitement régulière et qu'il est alors impossible de mettre en évidence un domaine, même peu prononcé, de relaxation classique en H.F.

La courbe de la figure 20 a été obtenue avec une solution relativement concentrée de façon à avoir un incrément diélectrique suffisamment élevé pour explorer toute la gamme de fréquence de 10 KHz à 100 MHz. Nous verrons cependant dans le paragraphe suivant que pour des solutions de DNA insuffisamment diluées, il existe des interactions dont la manifestation électrique est d'autant plus importante que la fréquence de mesure est plus faible. La figure suivante 21 montre donc une courbe de dispersion de l'incrément diélectrique dans la gamme de fréquence 60 KHz - 1,4 MHz pour une solution plus diluée (0,08 g/l). On a porté $\Delta\varepsilon$ en fonction de $F^{-1/2}$. Les points sont alors alignés sur une droite (les points obtenus à 40 KHz et 20 KHz se placent également exactement sur cette droite). Nous avons aussi porté sur la figure 21 les données de la figure 20 obtenus entre 6 et 40 MHz. Là aussi les points mesurés aux fréquences les plus élevées (pour lesquelles la manifestation diélectrique des interactions moléculaires disparaît) se placent sur une droite. L'extrapolation de ces droites vers les hautes fréquences permet de déterminer la limite supérieure de la dispersion : Fl. Il est intéressant de noter que Fl ainsi déterminée est identique dans les deux cas. On trouve alors : $Fl \simeq 40$ MHz.

La valeur de Fl peut varier dans des limites assez étendues d'une série d'expériences à une autre. En effet la position des droites ($\Delta\varepsilon$, $F^{-1/2}$) dépend directement de C_u (capacité utile de la cellule). Or C_u peut présenter de faibles variations d'une série de mesure à l'autre en raison des démontages de la cellule. Ceci, joint au choix de l'échelle en $F^{-1/2}$, peut se traduire par des variations relativement importantes de Fl.

La précision des mesures est cependant suffisante pour que la comparaison des Fl mesurées au cours d'une même série d'expériences (sans démontage de la cellule) soit significative.

Nous avons également déterminé, en fonction de F, la *conductivité* σ de toutes les solutions étudiées.

Nous n'avons pas tenté de faire une étude précise de la dispersion de σ, en raison du caractère trop aléatoire des erreurs de mesure de conductance en H.F. Nous pouvons cependant faire état de l'allure générale de la dispersion.

Il n'existe pas de variation de σ avec F entre 10 et 100 KHz (à 2 ‰ près), on peut donc définir la conductivité en B.F. : σ_{BF}. Au delà de 100 KHz, il existe un incrément de conductivité positif, $\Delta\sigma$, qui augmente rapidement avec F. La figure 22 représente la variation relative de l'incrément de conductivité $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{BF}}$ en fonction de F. $\Delta\sigma$ est calculé de la façon suivante : pour chaque fréquence, on soustrait de la conductivité d'une solution de DNA mesurée à cette fréquence, celle d'une solution de NaCl isoconductrice en BF, on s'affranchit ainsi de l'augmentation de σ due à un éventuel effet Falkenhagen.

On voit que $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{BF}}$ atteint 15 % environ à 100 MHz pour une solution de DNA à 0,5 g/l. L'allure de la courbe ne semble pas indiquer que cette augmentation cesse au delà de 100 MHz. Il eût été intéressant de déterminer le domaine de fréquence pour lequel $\frac{\sigma}{\sigma_{BF}}$ est indépendant de F. C'est pourquoi nous avons tenté de mesurer σ entre 100 et 400 MHz (essais effectués au moyen d'un impédancemètre Rhode et Schwartz type ZDU ; puis d'une cavité résonnante aimablement prêtée par Mr BROT). Les difficultés expérimentales rencontrées ne nous ont pas permis, pour l'instant, d'obtenir des résultats satisfaisants.

3.- *Etude des propriétés diélectriques en fonction de la concentration*

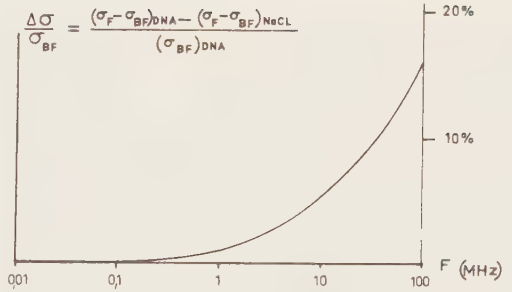
Comme pour toute étude sur la morphologie de polymères, il est indispensable de tenir compte de l'influence de la concentration sur la propriété mesurée, pour définir une grandeur caractéristique de la molécule isolée. Cette grandeur n'a en effet de signification que si la dilution est telle qu'il n'existe plus d'interactions entre molécules. On a donc déterminé $\Delta\varepsilon$ sur une solution de DNA à 1 g/l dans NaCl 10^{-3}M, solution qui a été successivement diluée dans les rapports 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32 et 1/64 avec une solution de NaCl 10^{-3}M. On soustrait aux valeurs de capacité obtenues, celles des solutions de NaCl isoconductrices. Nous avons vu qu'il était impossible de mesurer $\Delta\varepsilon$ pour $F \to 0$. Il se pose alors le *problème du choix de la fréquence de mesure.* C'est pourquoi nous avons fait cette étude aux fréquences 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 et 2 MHz. La figure 23 représente $\Delta\varepsilon$ en fonction de la concentration, à différentes fréquences ; et la figure 24, $\Delta\varepsilon$ en fonction de $F^{-1/2}$ aux différentes concentrations. L'examen de ces réseaux de courbes permet de faire la remarque suivante : aux concentrations les plus faibles, $\Delta\varepsilon$ est proportionnel à c ; on peut ainsi définir un incrément diélectrique molaire : $\delta_F = \frac{\Delta\varepsilon_F}{C}$, indépendant de C (l'indice F indique qu'il s'agit de l'incrément mesuré à la fréquence F, en MHz).

De plus, aux plus faibles concentrations, δ_F est indépendant de C pour toutes les fréquences de mesure : les courbes de la figure 23 sont donc affines. Cette conclusion nous permet alors de faire l'étude quantitative de δ_F en se plaçant à une fréquence quelconque entre 0,2 et 2 MHz, le choix de cette fréquence étant uniquement soumis à des considérations de facilités expérimentales.

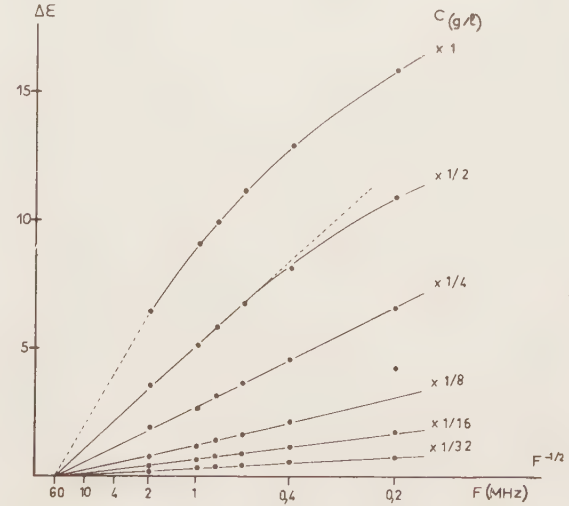
L'affinité des courbes $\Delta\varepsilon = f(F)$ dans la région du spectre étudié nous permet de définir un *incrément diélectrique différentiel*

$$\Delta\varepsilon_{F'} = \Delta\varepsilon_{Fi} - \Delta\varepsilon_{Fj} \qquad (Fi > Fj)$$

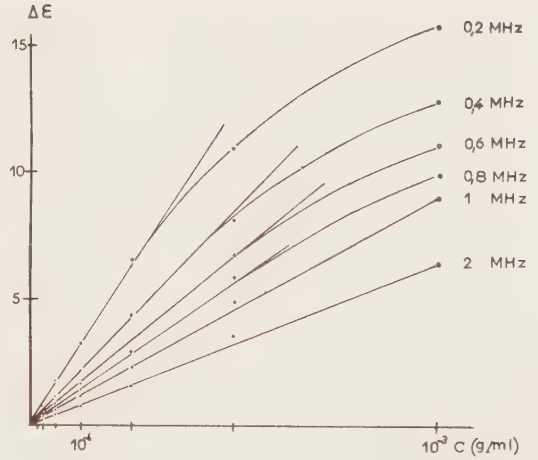
Fi et Fj étant deux fréquences de mesure différentes dans le domaine 0,2 – 2 MHz. La figure 25 justifie cette définition : en effet, $\frac{\Delta\varepsilon_{F'}}{C}$ est indépendant de C pour les mêmes concentrations que celles trouvées par la mesure directe de $\Delta\varepsilon_F$. Cette grandeur peut éventuellement présenter un intérêt car on élimine ainsi les erreurs indépendantes de F. C'est



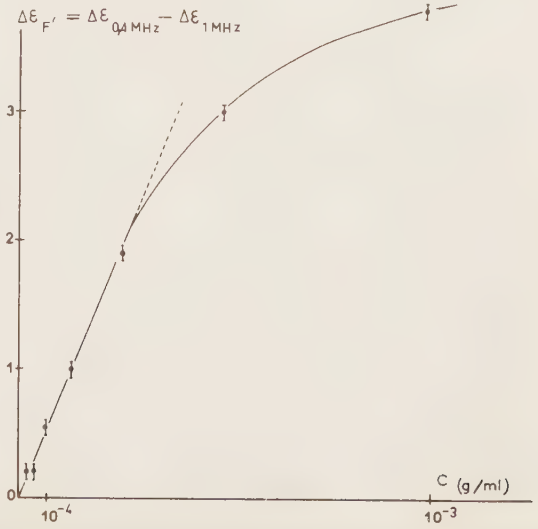
22 - Allure de la variation relative de l'incrément de la conductivité en fonction de la fréquence d'une solution de DNA à 0,5 g/l dans NaCl 10^{-3} M.



24 - Variations de l'incrément diélectrique en fonction de $F^{-1/2}$ pour différentes concentrations de DNA dans NaCl 10^{-3} M.



23 - Variations de l'incrément diélectrique en fonction de la concentration en DNA dans NaCl 10^{-3} M, pour différentes fréquences de mesure.



25 - Variations de l'incrément diélectrique différentiel en fonction de la concentration en DNA dans NaCl 10^{-3} M.

ainsi qu'une erreur de 7 °/₀₀ sur le remplissage de la cellule n'introduira qu'une erreur de 7 °/₀₀ sur $\Delta\varepsilon_{F'}$, alors que l'erreur sur $\Delta\varepsilon_F$ pourra atteindre 50 % à 0,4 MHz pour une solution à 0,1 g/l. Par contre on ne pourra plus définir $\Delta\varepsilon_{F'}$ dans le cas où les erreurs dépendent de la fréquence ($F < 0{,}2$ MHz ; $F > 2$ MHz).

Les variations de $\Delta\varepsilon_F$ avec $F^{-1/2}$ aux différentes concentrations sont portées sur la figure 24. Là encore les points expérimentaux se placent sur une droite, à l'exception de ceux mesurés sur la solution la plus concentrée, solution pour laquelle les interactions sont maximum. La fréquence limite F_l déterminée par l'intersection de ces droites avec l'axe des fréquences est comprise entre 20 et 60 MHz.

En conclusion de cette étude expérimentale, on peut définir un incrément diélectrique molaire δ_F caractéristique de la polarisabilité électrique de la molécule isolée de DNA. Cet incrément varie avec F mais reste toujours défini pour toute fréquence comprise entre 0,2 et 2 MHz. *La concentration limite, en deça de laquelle l'incrément diélectrique molaire est indépendant de la concentration, est d'autant plus élevée que la fréquence de mesure est plus grande.*
Pour F = 0,6 MHz cette concentration est de l'ordre de 0,3 g/l. Nous trouvons alors :

$0{,}6 = 14$
(force ionique : NaCl 10^{-3} M)
$\delta_{0{,}6} = 12.600$

B.- *VARIATIONS DE L'INCREMENT DIELECTRIQUE*

1.- *En fonction de la température*

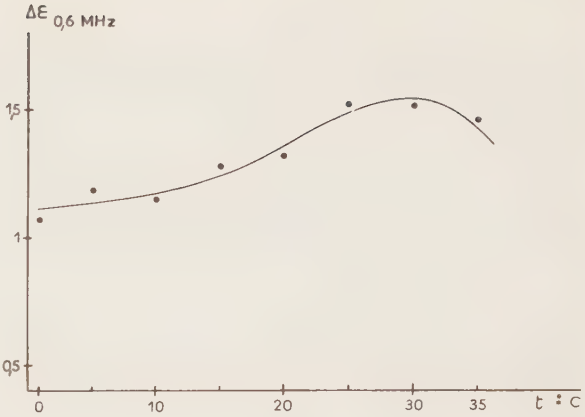
L'étude de $\Delta\varepsilon$ en fonction de la température présente de nombreuses difficultés. Difficultés expérimentales tout d'abord car il faut pouvoir stabiliser la température sur une gamme importante. Pour cela, nous avons associé à l'ultrathermostat un groupe frigorifique type TK1 qui permet d'obtenir les basses températures. D'autres difficultés proviennent de la nature de la molécule de DNA. En effet sa structure se modifie avec la température et il est pratiquement impossible de distinguer entre les variations directes de $\Delta\varepsilon$ et les variations indirectes, conséquence des modifications de structure. De plus nous avons constaté qu'il était très difficile d'avoir des résultats reproductibles.

Nous donnerons cependant les lignes générales des résultats que nous avons obtenus sur quatre échantillons différents (c = 0,1 g/l dans NaCl 10^{-3}M ; F = 0,6 MHz).

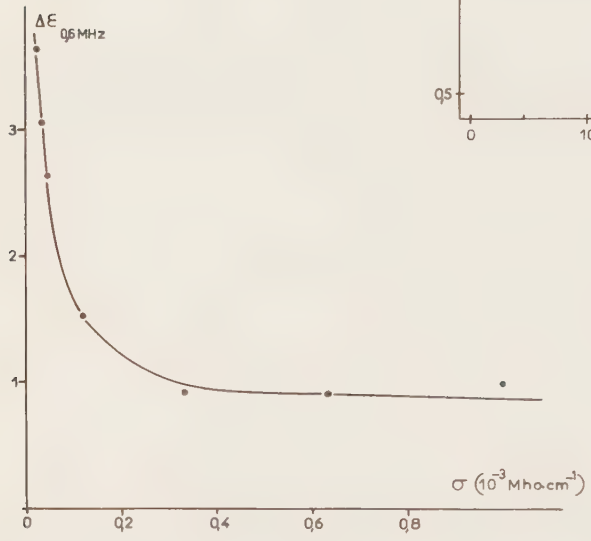
Il n'existe pas de modification évidente de l'allure de la dispersion de $\Delta\varepsilon$ avec F aux différentes températures. La variation de $\Delta\varepsilon$ avec T entre 0 et 40° C est faible. La figure 26 montre l'allure générale de la variation. Elle est caractérisée par une augmentation lente jusqu'à 30° environ, température au-delà de laquelle $\Delta\varepsilon$ décroit, peut-être en raison d'un début de dissociation de la double hélice de DNA. Nous verrons plus loin l'influence de la dénaturation thermique sur $\Delta\varepsilon$. De toute façon, ces résultats montrent qu'il n'est pas indispensable de contrôler T avec une très grande précision lors de la mesure de $\Delta\varepsilon$.

2.- *En fonction de la force ionique*

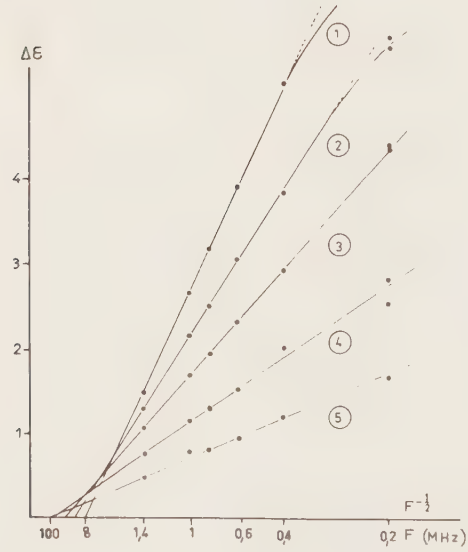
Nous avons étudié les variations de $\Delta\varepsilon$ d'une solution de DNA de concentration 0,1 g/l avec la force ionique I. Nous sommes partis de la solution stock, à 1 g/l dans NaCl 10^{-3}M, que nous avons diluée à 0,1 g/l avec des solutions de NaCl de concentration croissante : $0 ; 10^{-4} ; 3.10^{-4} ; 10^{-3} ; 3.10^{-3} ; 6.10^{-3}$ et 10^{-2}M. $\Delta\varepsilon$ a été mesuré à 0,6 MHz. Le tableau suivant donne les variations de la D.O. (trajet optique de 5 mm) et de l'hyperchromie obtenue par dénaturation thermique en fonction de la force ionique du solvant. Seul l'échantillon dilué avec de l'eau distillée présente l'hyperchromie de dilution bien connue ; à partir de 10^{-4}M, la D.O. ne varie plus avec la force ionique. On a porté également les valeurs de la conductivité des solutions et de $\Delta\varepsilon_{0,6}$, toutes corrections d'inductance faites.



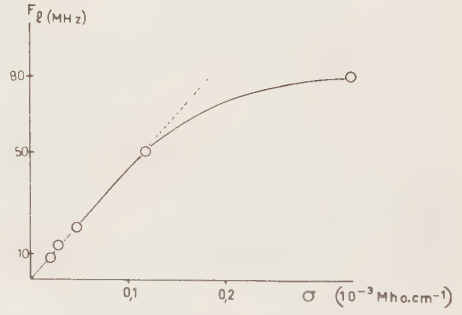
26 - Variations en fonction de la température de l'incrément diélectrique à 0,6 MHz d'une solution de DNA à 0,1 g/l dans NaCl 10^{-3} M.



27 - Variations de l'incrément diélectrique à 0,6 MHz en fonction de la conductivité de la solution. Solutions de DNA à 0,1 g/l dans NaCl dont la concentration varie de 10^{-4} M à 10^{-2} M.



28 - Variations de l'incrément diélectrique en fonction de $F^{-1/2}$ de solutions de DNA à 0,1 g/l préparées avec les solvants correspondant au tableau VI.



29 - Variations de Fℓ en fonction de la conductivité de solutions de DNA à 0,1 g/l préparées avec les solvants correspondant au tableau VI.

TABLEAU VI

Solvant	eau distillée	NaCl 10^{-4}M	NaCl 3.10^{-4}M	NaCl 10^{-3}M	NaCl 3.10^{-3}M	NaCl 6.10^{-3}M	NaCl 10^{-2}M
D.O.	0,92	0,80	0,80	0,79	0,79	0,78	0,78
D.O. après dénaturation	1,15	1,05	1,07	1,05	1,03	0,99	1,00
D.O. (%)	25	31	34	34	30	27	28
conductivité (10^{-6} Mho.cm^{-1})	20,1	27,5	46,5	118	328	629	994
$\Delta\varepsilon_{0,6}$	3,63	3,06	2,64	1,53	0,93	0,90	0,99

La figure 27 montre les variations de $\Delta\varepsilon_{0,6}$ en fonction de la conductivité totale de la solution. Cette conductivité est proportionnelle à I en première approximation. On remarque que $\Delta\varepsilon$ diminue lorsque I augmente. Vers les plus faibles valeurs de I, les variations de $\Delta\varepsilon$ sont très rapides et il n'est pas possible d'extrapoler $\Delta\varepsilon$ pour un solvant de force ionique nulle. Ces variations considérables montrent qu'il est très difficile de comparer des solutions entre elles si on ne tient pas compte de l'effet de force ionique (ceci en dehors des difficultés purement expérimentales dues aux variations de conductivité que nous avons examinées dans la première partie).

La figure 28 représente les variations de $\Delta\varepsilon$ avec $F^{-1/2}$ pour les diverses forces ioniques utilisées (à l'exception des solutions 6.10^{-3} et 10^{-2}M en NaCl, solutions pour lesquelles les erreurs de polarisation d'électrode et d'inductance - $\Delta C''$ - sont considérables). On retrouve bien les droites déjà signalées. Il est intéressant de noter que le réseau de droites n'est ni un réseau affine, ni un réseau obtenu par translation d'une seule droite : on pourrait en effet concevoir que Fl augmente lorsque I diminue, ceci par simple augmentation de la sensibilité des mesures. On observe la variation contraire, ce qui nous semble une preuve importante de la signification précise de la loi de variation de $\Delta\varepsilon$ en $F^{-1/2}$, et de Fl. On remarque en effet sur la figure 29 que Fl augmente régulièrement avec I pour atteindre une valeur limite voisine de 100 MHz pour les plus grandes valeurs de I.

3.- *En fonction de la nature du cation*

On sait que certains polyélectrolytes peuvent présenter une affinité sélective (de type électrostatique ou covalent) pour certains ions. C'est pourquoi nous avons étudié l'influence sur $\Delta\varepsilon$ de la nature du cation du solvant. Théoriquement, il eût fallu pour cela comparer des solutions de DNA ne comportant que le cation étudié. En raison des difficultés expérimentales que cette technique eût entraînées (préparation de sels de DNA autres que le sel sodique), nous nous sommes contentés de diluer la même solution stock de DNA dans NaCl 10^{-3}M avec des solutions 10^{-3}M des cations étudiés. On dilue donc par 10 une solution de DNA à 1 g/l dans NaCl 10^{-3} avec les solvants : ClX 10^{-3}M (où X représente les cations monovalents suivants : Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) et Cl^2Y (où Y représente les cations divalents : Cu^{++}, Ca^{++} et Mg^{++}). La D.O. de toutes ces solutions était comprise entre 0,78 et 0,80 (trajet optique de 5 mm). Les mesures de D.O. ont été répétées après séjour des solutions dans la cellule de mesure, nous avons ainsi vérifié que la mesure électrique n'entrainait aucune dénaturation spectroscopiquement décelable.

Nous avons porté sur le tableau suivant les résultats obtenus avec les cations monovalents. Ceux obtenus avec Cu^{++} Ca^{++} et Mg^{++} n'ont pas été retenus car ils étaient instables et non reproductibles. Nous attribuons ces variations à une lente modification de la morphologie du DNA. Nous avons cependant noté une différence caractéristique de $\Delta\varepsilon_{0,6}$ initial : en effet, si pour Cu^{++} et Mg^{++} on a trouvé : $\Delta\varepsilon \simeq 1,4$, le cas de Ca^{++} est particulier car on a $\Delta\varepsilon \simeq 0,4$ chiffre nettement inférieur au précédent.

TABLEAU VII

	$\Delta\varepsilon_{0,6}$	$\Delta\varepsilon_c$	σ	$\Delta\sigma$	σ_{app}
			(10^{-6}Mho.cm^{-1})		
Li^+	1,44	1,63	101	13,5	22,2
Na^+	1,47	1,49	120	6,61	18,0
K^+	1,41	1,41	140	3,17	16,9
Rb^+	1,41	1,41	141	3,97	17,7
Cs^+	1,47	1,41	141	3,70	17,5

$\Delta\varepsilon$ représente l'incrément effectivement mesuré à 0,6 MHz. $\Delta\varepsilon_c$ est l'incrément théorique d'une solution de DNA dans NaCl, de même conductivité que la solution étudiée, valeur obtenue à partir de la courbe de la figure 27.

On remarque alors que pour Li^+, $\Delta\varepsilon$ est inférieur de 13 % environ à $\Delta\varepsilon_c$. Cette diminution de l'incrément diélectrique dans le cas de Li^+ est à rapprocher de l'anomalie de conductivité suivante :

$\Delta\sigma$ est la différence de conductivité entre la solution de DNA et le solvant.

σ_{app} est la conductivité *apparente* de la fraction utilisée de la solution de DNA à 1 g/l. Pour calculer σ_{app}, on fait la différence entre la conductance totale de la solution de DNA et celle de la quantité de solvant utilisée ; on obtient ainsi la conductance apparente de la quantité de DNA à 1 g/l ayant servi à préparer la solution à 0,1 g/l. On calcule ensuite facilement la conductivité apparente correspondante σ_{app}.

En fait, quel que soit le solvant employé, la conductivité réelle de la solution de DNA à 1 g/l est la même. C'est ce que l'on constate avec Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+ : $\sigma_{app} = 17.5 \pm 0,5\ 10^{-6}$ Mho.cm^{-1}. Par contre σ_{app} est nettement plus élevé lorsque la solution de départ est diluée avec LiCl. On est alors obligé d'admettre une *augmentation apparente de la conductivité du solvant* lorsqu'on y dissout la solution stock de DNA. Une des interprétations possibles de ce phénomène est la fixation préférentielle du Li^+ par le DNA. Dans cette hypothèse on comprend très bien qu'une partie du Li^+ du solvant vienne remplacer une quantité égale de Na^+ fixé sur le DNA. Cet échange ionique se traduit par une augmentation de conductivité du solvant car la conductivité équivalente limite de Na^+ est supérieure à celle de Li^+ (50,10 au lieu de 38,6 Mho.cm^2. équivalent). Cette augmentation de conductivité est de 6,0 %. Elle est donc le résultat d'un échange d'ion portant sur la quantité :

$$10^{-3}M \times \frac{6}{100} \times \frac{38,6}{50,10 - 38,6} = 10^{-3}M \times \frac{20,1}{100}$$

soit environ 20 % de variation sur la concentration en Li^+ du solvant. Compte tenu de la concentration en Na^+ de la solution stock, cette quantité correspondrait alors à un échange pratiquement complet entre le Na^+ du DNA et Li^+. Ce résultat demande à être confronté avec d'autres, obtenus par des techniques différentes; il montre, de toute façon, l'intérêt des mesures électriques dans l'étude des équilibres statiques entre ions et polyélectrolyte.

4.- En fonction du pH

Il n'est pas possible de fixer le pH des solutions de la façon habituelle pour les raisons suivantes :

- L'emploi de solvants tamponnés aux différentes valeurs de pH à étudier conduit à des solutions de force ionique trop élevée.

- On ne peut pas ajouter, à la solution initiale de DNA dans NaCl 10^{-3}M, les quantités de base ou d'acide jusqu'à obtention du pH désiré ; on obtiendrait en effet des solutions de force ionique trop différentes entre elles pour être comparées avec profit.

C'est pourquoi nous avons préparé des solutions de DNA à 0,1 g/l en partant de la solution stock à 1 g/l, diluée avec une solution de HCl et NaOH en proportions respectives variables, mais de concentration totale en Na^+ et Cl égale à 10^{-3}M. Le tableau suivant résume les résultats obtenus, toutes corrections faites.

TABLEAU VIII

Nature du solvant (ml pour 100 ml du solvant)		*Solution de DNA*		
HCl 10^{-2}M	NaOH 10^{-2}M	pH	D.O.	$\Delta\varepsilon_{0,6}$
6	4	5,06	0,93	1,4
5	5	6,29	0,76	1,6
4,75	5,25	6,65	0,76	1,65
4,3	5,7	7,42	0,76	1,7
4	6	9,61	0,76	1,6

On remarque que, pour la solution la plus acide, il existe un degré de dénaturation sensible (22 %). A cette dénaturation correspond une diminution de $\Delta\varepsilon$ (15 %). Cette variation (due à une modification de structure du polyélectrolyte) mise à part, on peut conclure qu'en première approximation $\Delta\varepsilon$ est indépendant du pH, lorsqu'on prend soin d'étudier des solutions de même force ionique.

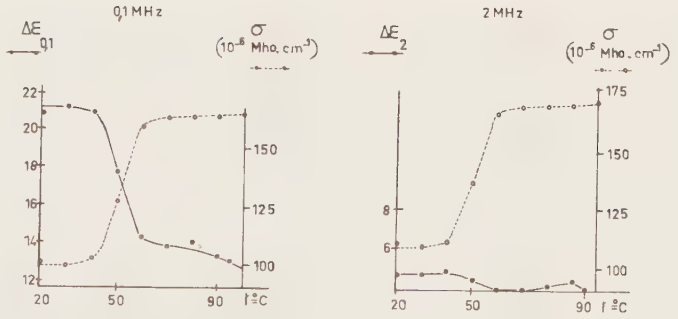
C.- *RELATIONS ENTRE L'INCREMENT DIELECTRIQUE ET L'ETAT NATIF DU DNA*

1.- Etude par dénaturation thermique

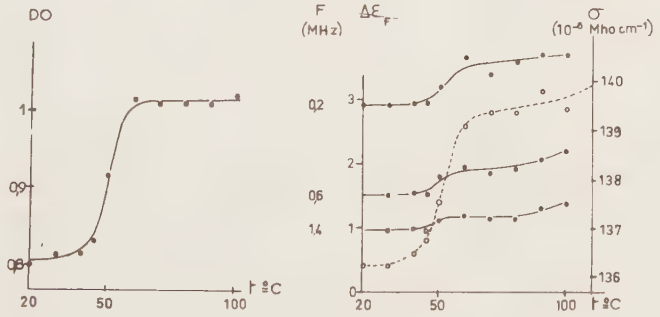
La disparition de l'incrément diélectrique après ébullition de la solution de DNA a déjà été signalée par I. Jungner (17), Jerrard et Simmons (18) et O'Konski et Coll. (19). Nous avons suivi plus complètement la relation entre la dénaturation thermique du DNA et la disparition de $\Delta\varepsilon$. Ce travail a déjà fait l'objet d'une communication (20) que nous allons résumer.

On part d'une solution de DNA à 1 g/l (force ionique 10^{-3}), sur laquelle on effectue des prélèvements que l'on met en tubes scellés. Chacun d'eux est porté à une température différente pendant 30 mn, puis on les plonge rapidement dans un bain d'eau et de glace pour éviter une éventuelle renaturation. On mesure ensuite sur ces solutions ramenées à 20°, $\Delta\varepsilon$, σ et la D.O. (après dilution avec NaCl 10^{-3} M pour la dernière mesure).

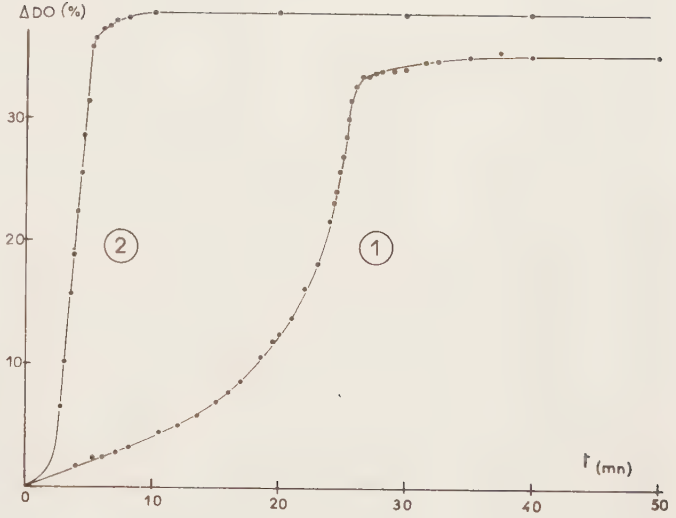
La figure 30, empruntée à la référence 20, montre d'une façon indiscutable la diminution de $\Delta\varepsilon_{0,1MHz}$ lorsque le DNA est dénaturé ; toutefois on est loin d'observer une disparition complète. Cette diminution n'existe pratiquement plus lorsque la fréquence de mesure atteint 2MHz. Par contre, l'augmentation de conductivité au cours de la dénaturation est aussi nette à 2MHz qu'à 0,1 MHz. Ces résultats ont été confirmés récemment par Mesnard et Vasilescu (21,22) sur des solutions à 2 g/l. Comme vers les plus basses fréquences de mesure $\Delta\varepsilon/c$ dépend de la concentration, nous avons repris ces expériences sur deux lots de DNA différents, mais en solution moins concentrée (c = 0,1 g/l), concentration pour laquelle nous avons vu qu'il n'y avait plus d'interactions électriquement décelables au delà de 0,2 MHz. On voit alors (figure 31) que *l'incrément diélectrique augmente avec la dénaturation du DNA*. Nous avons également vérifié que ces mêmes solutions à concentration plus élevée (1 g/l) présentaient bien la diminution de $\Delta\varepsilon_{0,1MHz}$ signalée dans la référence (20). Par contre on note que σ augmente avec la dénaturation, comme pour les solutions plus concentrées.



30 - Variations de l'incrément diélectrique et de la conductivité en fonction de la température de traitement d'une solution de DNA à 1 g/l dans NaCl 10^{-3} M. Mesures faites à 20° C.



31 - Variations de la D.O. (2600 Å) et des propriétés électriques d'une solution de DNA à 0,1 g/l dans NaCl 10^{-3} M en fonction du traitement thermique. Mesures effectuées à 20° C, aux fréquences 0,2 ; 0,6 et 1,4 MHz.
(Les valeurs de la conductivité σ sont pratiquement indépendantes de la fréquence entre 0,2 et 1,4 MHz).



32 - Cinétique de la dégradation du DNA par la DNase I, observée par mesure de la D.O. à 2600 Å.

1 et 2 : courbes correspondant aux solutions 1 et 2 (voir le tableau IX et le texte).

Là encore les points expérimentaux obtenus avec les solutions diluées, se placent sur des droites dans la représentation $\Delta\varepsilon$, $F^{-1/2}$ (entre 0,2 et 1,4 MHz).

2.- *Dégradation du DNA par la DNase I*

La première étude de l'action de la DNase I sur les propriétés diélectriques sur DNA a été faite en 1949 par G. Jungner, I. Jungner et Allgèn (23). Ce travail est cependant resté isolé.

La DNase I est une protéine qui a été obtenue à l'état cristallisé à partir de pancréas de bœuf par Kunitz en 1948. L'étude chimique et structurale de cette protéine est peu avancée. Les solutions de DNase sont stables si la concentration n'est pas inférieure à 0,1 g/l. On peut augmenter la stabilité en ajoutant à la solution une petite quantité de gélatine ou de peptones (1 à 2 %).

L'activité enzymatique de la DNase peut être contrôlée de multiples façons : par modifications de la morphologie de la molécule de DNA (biréfringence d'écoulement, viscosité, ultracentrifugation, diffusion de la lumière...) ou par des méthodes qui témoignent des modifications chimiques de la molécule (libération de colorants préalablement fixés, apparition de produits acido-solubles, de fonctions acides, de désoxyribose...). On peut enfin utiliser l'hyperchromie observée à 2.600 A caractéristique de la dénaturation du DNA. Ce dernier test est le plus employé ; Kunitz en a fait une méthode de dosage de l'enzyme.

Il est important de remarquer que la cinétique apparente de la réaction peut être différente suivant le paramètre étudié.

Le pH optimum de la réaction enzymatique est de 6,5, condition cependant peu critique. La présence de cations bivalents, surtout Mg^{++}, est indispensable. La quantité d'ions nécessaire est proportionnelle à celle du substrat, le rapport optimum, dans le cas de Mg^{++}, est $\frac{Mg^{++}}{P} = 3$. Mn^{++} et Co^{++} sont également efficaces. En dehors d'inhibiteurs spécifiques existant " in vivo ", la réaction sera arrêtée par une force ionique trop élevée (95 % d'inhibition pour une solution de NaCl 2M) ou par des anions possédant une grande affinité pour Mg^{++} (citrate, arséniate, fluorure, E.D.T.A...).

Le mécanisme de la réaction n'est pas connu. On sait cependant, en comparant les résultats donnés par les méthodes morphologiques à ceux obtenus avec les méthodes chimiques ou optiques, que l'enzyme agit au hasard sur la chaîne macromoléculaire. Celle-ci ne sera alors coupée que lorsque deux points d'action de l'enzyme seront l'un en face de l'autre.

A partir de DNase I cristallisée (Worthington), on prépare une solution stock dans de l'eau distillée à la concentration de 0,3 g/l. Cette solution se conserve plusieurs jours à 4° C.

L'activité de cette DNase est contrôlée de la façon suivante :

On compare l'hyperchromie obtenue par dégradation enzymatique à celle obtenue par dénaturation thermique sur les mêmes solutions. Nous avons fait ce contrôle sur deux solutions l'une contenant Mg^{++}, l'autre non.

Solution (1) :	DNA 0,1 g/l	10 ml
	eau ou DNase	1 ml
	NaCl 10^{-3}M	1 ml
Solution (2) :	DNA 0,1 g/l	10 ml
	eau ou DNase	1 ml
	$MgCl_2$ 10^{-3}M	1 ml

La concentration finale en DNase était de 4,2 mg/l pour une concentration finale en DNA de 80 mg/l. Les résultats sont reportés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

		D.O.	ΔD.O. %	$T_{1/2}$
Solutions initiales	1 2	1,230 1,230		
Après dénaturation thermique	1 2	1,705 1,495	38,6 % 21,5 %	
Après dégradation enzymatique	1 2	1,66 1,705	34,9 % 38,6 %	$1,4.10^3$ s $0,22.10^3$s

Les mesures optiques sont faites dans des cuves en silice, de trajet optique 10 mm. La figure 32 montre la cinétique des deux réactions, des prélèvements étant effectués régulièrement au cours de la dégradation.

Sur le tableau IX on voit l'importance de Mg^{++} comme catalyseur de la réaction : le temps de demi-réaction $T_{1/2}$ passe en effet de $1,4.10^3$ s à $0,22.10^3$ s lorsqu'on ajoute Mg^{++}. On peut remarquer également l'effet protecteur de Mg^{++} sur la dénaturation thermique du DNA. La concentration en enzyme est suffisante car l'hyperchromie finale (pour la solution 2) est la même que celle obtenue après dénaturation thermique.

Nous avons refait l'expérience en mesurant $\Delta\varepsilon$ et σ. Pour cela nous avons ajouté à 100 ml d'une solution de DNA à 0,1 g/l dans NaCl 10^{-3}M et MgCl 10^{-4}M, 1 ml de solution de DNase I à 0,5 g/l. Les concentrations finales étaient de 99 mg/l pour le DNA et 5 mg/l pour la DNase. Ces chiffres sont donc voisins de ceux de l'expérience précédente.

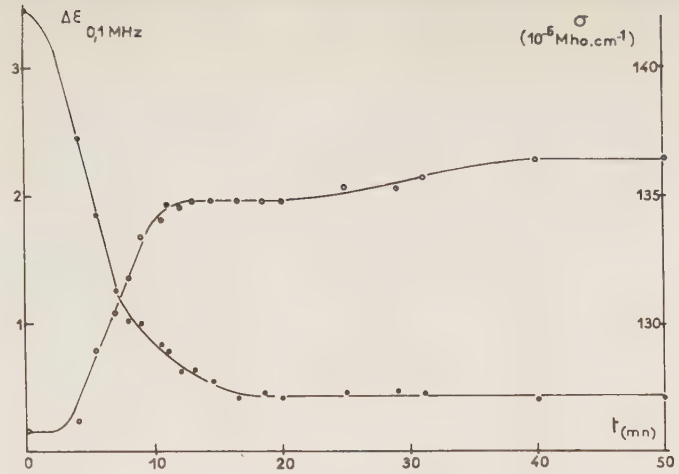
On agite la solution (conservée à 20°) et on remplit la cellule le plus rapidement possible. On mesure ensuite en fonction du temps la capacité et la conductance de la cellule. Afin d'avoir une bonne précision pour $\Delta\varepsilon$, nous avons choisi la fréquence de 0,1 MHz. Les valeurs pour t = 0 ont été obtenues par une mesure préliminaire, antérieure au mélange. Les résultats calculés pour $\Delta\varepsilon$ et la conductivité σ sont reportés sur la figure 33. Il existe après la dégradation enzymatique, une disparition presque complète de $\Delta\varepsilon$ et une augmentation de σ, ce qui avait déjà été trouvé par G. Jungner et coll. (23). Par contre nous n'avons pas retrouvé la cinétique biphasique de la disparition de $\Delta\varepsilon$ qui avait été signalée par ces auteurs. De toute façon la comparaison de nos résultats aux leurs ne peut être poussée très loin en raison des différences de méthodes expérimentales, de l'origine du DNA et de la DNase. On peut cependant remarquer sur la figure 33 la réaction biphasique, pour l'augmentation de la conductivité. *De plus il existe une différence significative dans les temps de demi-réaction déterminés par mesures diélectrique* $0,33.10^3$ *s) et conductimétrique* $(0,42.10^3$ *s).* Cette application des méthodes électriques à l'étude d'une réaction enzymatique montre clairement que la cinétique apparente de cette réaction dépend du paramètre étudié (ici $\Delta\varepsilon$ et σ, qui sont mesurés simultanément).

II.- RESULTATS OBTENUS EN TRES BASSE FREQUENCE

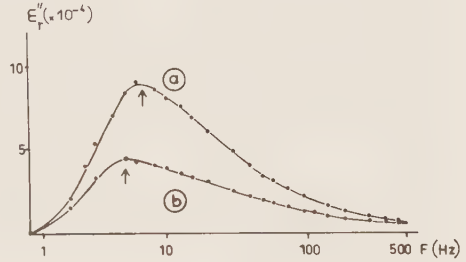
A.- DIFFICULTES EXPERIMENTALES - MISE EN EVIDENCE D'UN PHENOMENE DE RELAXATION SUR DES SOLUTIONS DE DNA

Pour les études effectuées dans cette gamme de fréquence, nous avons rencontré de nombreuses difficultés expérimentales.

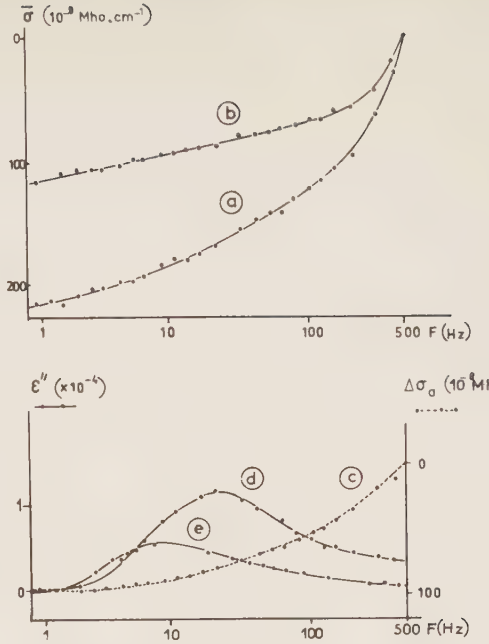
Tout d'abord, *dans le cas des solutions ioniques simples* il convient de prendre certaines précautions afin d'avoir des résultats reproductibles. Nous avons pu vérifier que la qualité du platinage des électrodes intervenait relativement peu. Par contre il nous a



33 - Cinétique de la dégradation du DNA par la DNase I, observée par mesure de $\Delta\varepsilon'$ (-●-●-) et de σ (-o-o-o) à 0,1 MHz.



35 - Courbes de relaxation d'une solution de DNA à 1 g/l dans NaCl 10^{-3} M (courbe a) et dans NaCl 10^{-3} M + glycérine (20 %) (courbe b).



34 - a = dispersion en fréquence de la conductivité apparente d'une solution de DNA à 1 g/l dans NaCl 10^{-3} M (à 20° C).

($\sigma = \sigma_F - \sigma_{500\,Hz}$)

b = dispersion d'une solution de NaCl isoconductrice à 500 Hz (à 20° C).

c = courbe différence.

d = courbe de ε''_r calculée à partir de la courbe c.

e = courbe de ε''_r obtenue à 1° C.

semblé important d'effectuer un dégazage, même sommaire, des solutions. Nous pensons que cette pratique peut éventuellement éviter la formation de microbulles au niveau des sondes. Nous avons vérifié que la hauteur relative des sondes était sans importance sur l'allure de la courbe de dispersion. Si l'on change la nature de l'électrolyte, la courbe de dispersion ne se modifie pas (essai avec SO_4K_2). De même la dispersion de la conductivité de la solution est indépendante de la viscosité : il n'y a pas de modification lorsque la solution de NaCl 10^{-3}M contient environ 20 % de glycérine (même quand on augmente la concentration en NaCl pour avoir la même conductivité qu'avec la solution 10^{-3}M en l'absence de glycérine).

Dans le cas des solutions de DNA, nous avons effectué une trentaine d'essais sur des solutions différentes préparées à partir des échantillons V 247 et V 257, aux concentrations de 1 et 0,5 g/l, suivant le mode opératoire déjà décrit.

Ces différents essais ont, à chaque fois, montré l'existence d'une dispersion importante de la conductivité dans la zone explorée. Nous avons vérifié que σ était indépendant de F entre 0,5 et 3 KHz, au moyen du pont de mesure Wayne-Kerr B 221. Par contre, pour un certain nombre de solutions, et en raison de la limitation en fréquence de notre dispositif de mesure, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence vers l'extrémité TBF, une région de la gamme où σ devienne indépendant de F. Nous pouvons alors classer schématiquement nos résultats en deux catégories :

La première est celle pour laquelle on peut définir σ_s. Ceci nous autorise donc à construire la courbe $\varepsilon'' = F(\log \omega)$. Sur la figure 34 nous avons porté en fonction de log F : la conductivité apparente de la solution de DNA, celle d'une solution de NaCl isoconductrice à 500 Hz, la courbe différence et la courbe ε'' sur laquelle on voit que σ est indépendant de F entre 1 et 4 Hz, d'où la valeur σ_s. Nous avons vérifié au pont de mesure que σ est également indépendant de F entre 0,5 et 3 KHz. Cette condition est cependant beaucoup moins critique que la précédente pour le calcul de ε'' (en raison de l'intervention du facteur en $\frac{1}{F}$). La solution de DNA présente alors d'une façon indiscutable *un phénomène de relaxation diélectrique de type Debye*. Il existe une distribution des temps de relaxation, relativement peu importante, et, comme cela est fréquent, elle avantage les temps les plus faibles.

Dans la deuxième catégorie on ne retrouve plus le palier inférieur de dispersion de σ. Il est donc impossible de définir σ_s et ε''. Tout se passe comme si σ_a, donc $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, et τ étaient fortement augmentés.

Pour interpréter ce type de réponse nous avons envisagé la possibilité d'agrégats. Nous avons donc essayé, sur une solution de la deuxième catégorie, de faire une clarification de type Sevag (procédé utilisé pour la déprotéinisation des solutions au cours de la préparation du DNA). Cette technique permettrait en effet de supprimer les agrégats et serait de plus un procédé efficace de dépoussièrage. Cet essai fut un échec : non seulement la courbe de dispersion de la conductivité présentait la même allure, mais il existait de plus une dénaturation partielle du DNA (décelée par une augmentation de la D.O.). Cette action dénaturante peut sembler paradoxale ; nous l'attribuons au fait que les solutions que nous étudions ont une force ionique faible (NaCl 10^{-3}M) alors que le procédé Sevag est utilisé habituellement sur des solutions de force ionique élevée (NaCl 0,15 M). Ceci est un exemple des dangers de vouloir extrapoler à de faibles forces ioniques les données obtenues aux forces ioniques élevées.

B.- *ETUDE DU PHENOMENE DE RELAXATION PRESENTE PAR LES SOLUTIONS DE DNA*

En raison des difficultés des mesures électriques en général et plus particulièrement de la difficulté d'obtenir des grandeurs morphologiques reproductibles sur des solutions de polyélectrolytes à faible force ionique, il ne nous est pas possible de comparer quantitativement les diverses solutions entre elles. Nous sommes en droit cependant de comparer les résultats obtenus sur la même solution en faisant varier un paramètre expérimental. Par ailleurs ces études n'ont pu être faites que pour les solutions dont la courbe de relaxation se trouvait dans la gamme de fréquence étudiée.

a.- Importance de l'état natif du DNA

La première expérience qui se présente à l'esprit pour démontrer que le phénomène de relaxation observé est bien dû au DNA est l'étude de l'influence de la dénaturation. Pour ceci nous avons fait une courbe de dispersion, avant et après dénaturation thermique (30 mn à 100° C) sur une même solution de DNA. On constate alors qu'il y a *disparition complète du phénomène de relaxation lorsque le DNA est dénaturé.* Il n'existe aucune différence entre cette solution et une solution de NaCl isoconductrice.

b.- Influence du champ électrique

Pour des motifs que nous envisageons plus loin, il est important de savoir si la dispersion diélectrique dépend de la valeur du champ électrique. Nous avons donc fait la mesure sur une solution de NaCl puis de DNA, la tension appliquée entre les électrodes de courant étant pour chacune des deux solutions, soit 3 V soit 300 mV. Il existe effectivement une variation relative de la conductivité apparente de l'ordre de 10^{-4}. Cette très faible variation est indépendante de F, et surtout se retrouve aussi bien avec NaCl qu'avec le DNA, si bien que la courbe différence est indépendante de la tension appliquée. On peut donc affirmer : *les propriétés diélectriques qui se manifestent par la dispersion de la conductivité en TBF sont indépendantes du champ électrique* (tout au moins pour les faibles valeurs de champ électrique utilisées).

c.- Influence de la température

Sur la figure 34 on a également représenté la courbe de dispersion de ε'' obtenue à 1° C sur la même solution, toutes choses restant égales par ailleurs, ce qui autorise la comparaison directe des résultats. L'amplitude de la dispersion ne varie pas de façon très importante lorsqu'on diminue T. Par contre, on remarque un déplacement significatif de τ : *le temps de relaxation diminue lorsque la température diminue.*

Nous avons répété cette expérience et obtenu le même résultat.

d.- Influence de la viscosité

Nous avons vu plus haut que l'addition de glycérine à une solution aqueuse de NaCl 10^{-3}M ne modifiait pas la courbe de dispersion de la conductivité. Nous avons également vérifié que l'adjonction de glycérine à une solution de DNA n'entrainait pas de dénaturation significative du DNA comme l'indiquent les mesures de D.O. reportées dans le tableau X.

TABLEAU X

Solvant (ml)	D.O. de la solution de DNA à 0,1 g/l (l = 5 mm)
NaCl 10^{-2}M : 10 eau : 90	0,81
NaCl 10^{-2}M : 10 glycérine : 5 eau : 85	0,82
NaCl 10^{-2}M : 10 glycérine : 10 eau : 80	0,84
NaCl 10^{-2}M : 10 glycérine : 20 eau : 70	0,86

La figure 35 montre la variation de la bande de relaxation pour deux solutions de DNA : une de viscosité normale, l'autre dont la viscosité est augmentée avec 20 % de glycérine : la fréquence critique diminue alors. Cependant cet effet de viscosité est comparable à celui dû à la diminution de la température. On peut alors conclure que l'effet de la température est dû, en majeure partie, à l'augmentation de viscosité du milieu (la viscosité de l'eau passe en effet de 1,00 cp à 20,2°, à 1,62 cp à 3°, alors que celle d'un mélange eau-glycérine à 20 % de glycérine (en poids) est de 1,76 cp à 20,0° C).

Cette partie expérimentale montre donc les faits suivants :

1.- Il existe une dispersion de la conductivité en T.B.F. (0,8 à 500 Hz), dispersion qui a été observée sur toutes les solutions natives de DNA de concentration 0,5 et 1 g/l.

2.- Cette dispersion disparait complètement lorsque la solution de DNA a été préalablement portée à 100° C pendant 30 mn.

3.- Dans un grand nombre de cas cette dispersion définit une bande de relaxation typique dans la gamme de fréquence explorée. A partir de cette courbe on mesure les valeurs suivantes :

$$7_{ms} < \tau < 40_{ms}$$

$$0{,}5.10^3 < \varepsilon_r'' (max) < 10^5$$

$$10^3 < \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o} < 2.10^5$$

4.- Dans d'autres cas, la dispersion de la conductivité continue au delà de 0,8 Hz et il n'est plus possible de définir une bande de relaxation. Cette augmentation du temps de relaxation est accompagnée d'une augmentation de l'effet de dispersion.

5.- La dispersion de la conductivité est indépendante de la valeur du champ électrique de mesure.

6.- Lorsqu'on diminue la température, τ augmente. Il ne s'agit là probablement que d'un effet dû à la viscosité car on observe la même variation lorsqu'on augmente la viscosité du milieu d'une quantité comparable à celle correspondant à la diminution de température.

Nous rappelons également que la précision de la méthode ne permet pas de faire une étude quantitative du phénomène ; cette étude ne doit donc être considérée que comme la mise en évidence qualitative d'un phénomène.

*

TROISIEME PARTIE

ETUDE THEORIQUE
INTERPRETATION DES RESULTATS

I.- INTRODUCTION

Nous venons de voir que les solutions de DNA présentent les propriétés diélectriques suivantes :

1.- Existence d'une zone de relaxation dans la gamme 0,8-500 Hz.

2.- Existence d'un incrément diélectrique en BF qui diminue lorsque la fréquence augmente suivant une loi du type $\Delta\varepsilon = C^{te} \times (F^{-1/2} - F_l^{-1/2})$.

Cet incrément diminue également lorsque la force ionique des solutions augmente.

L'interprétation de ces résultats est l'objet de la troisième partie de notre travail qui comprend trois chapitres.

Dans le premier nous passons rapidement en revue les généralités sur l'interprétation moléculaire de la constante diélectrique; les principaux ouvrages sur ce sujet sont cités dans la référence 24. Ce chapitre est loin d'évoquer tous les points d'intérêt posés par l'étude des diélectriques. Nous nous sommes cependant efforcés d'insister sur les aspects particulièrement utiles à la compréhension des propriétés diélectriques des polyélectrolytes. C'est pourquoi les problèmes de la polarisation par orientation de moments induits et de la distribution des temps de relaxation font l'objet d'un plus long développement.

Dans le deuxième chapitre nous faisons une analyse critique des différentes théories de la polarisation des polyélectrolytes. Nous montrons en particulier qu'elles ne peuvent expliquer simplement nos résultats expérimentaux.

Enfin dans le dernier chapitre nous exposerons une théorie de la polarisation de solutions de cylindres rigides ionisables (auxquels nous assimilons les molécules de DNA), directement applicable à nos résultats expérimentaux.

Auparavant nous définirons la *notion de polyélectrolyte.*

Il ne s'agit là que d'une courte introduction. On peut trouver des études et revues plus détaillées dans les ouvrages de la référence 25.

Un polyélectrolyte est un polymère possèdant des groupes chargés qui s'ionisent en solution aqueuse. Il présente donc à la fois les propriétés des polymères et celles des électrolytes.

D'un point de vue " macromoléculaire " un polyélectrolyte peut avoir un degré de polymérisation plus ou moins important, il peut être linéaire ou ramifié, flexible ou rigide. D'un point de vue " électrochimique ", les groupements ionisables peuvent être très divers. Il peut s'agir de polybases (amines, ammonium quaternaire) ou de polyacides (groupes carboxyle, sulfate, phosphate); souvent ce sont des " polyampholytes " possédant à la fois des groupes acides et basiques plus ou moins ionisables. Les ions situés à leur proximité immédiate sont les " contre-ions " ou " ions compensateurs " ; ce sont des cations dans le cas des polyacides et des anions dans le cas des polybases. En plus de ces ions compensateurs, peuvent exister des co-ions provenant d'un sel indifférent ajouté à la solution du polyélectrolyte.

Ses caractères originaux proviennent de l'interaction entre les aspects " polymère " et " ionique ".

a.- Influence du caractère " ionique " sur l'aspect " polymère ".

Le fait fondamental est la variation de la morphologie des polyélectrolytes en fonction de la force ionique. Lorsque elle diminue, on admet que les répulsions d'origine électrostatique entre les groupes chargés augmentent, ce qui entraîne une extension du polymère, donc une augmentation de l'encombrement de la molécule.

b.- Influence de l'aspect " polymère " sur le caractère " ionique ".

Les groupes chargés ne sont pas répartis au hasard dans la solution, ce qui serait le cas pour les monomères. Au contraire, chaque groupe subit le champ électrique éventuel des groupes voisins. L'interaction électrostatique entre les groupes chargés est la caractéristique fondamentale des polyélectrolytes. Elle est à l'origine d'une diminution de leur coefficient de dissociation. Une fraction plus ou moins importante des ions compensateurs se trouve donc à proximité immédiate du polyélectrolyte. Sa valeur dépend de plusieurs facteurs (et de la méthode de mesure), mais en général est assez élevée : pour l'acide polyacrylique, 60 % des ions sont fixés lorsque l'acide est neutralisé à 100 % (26). Ce phénomène est évidemment encore plus marqué lorsque le polyélectrolyte est plus rigide (en effet le polymère infiniment flexible doit présenter des propriétés voisines de celles des monomères).

On peut expliquer la fixation des ions par l'existence d'une energie électrostatique. Celle-ci peut être calculée en admettant que les charges sont uniformément réparties et "diluées" sur la surface du polymère : on résout alors une équation de type Poisson - Boltzmann, selon le procédé de Debye - Hückel. On peut également raisonner à partir de la répartition discrète des charges : les résultats théoriques semblent plus conformes aux données expérimentales (27).

II.- THEORIES DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

A.- *INTRODUCTION - DEFINITIONS*

Le but de toute théorie de la constante diélectrique est l'obtention de renseignements d'ordre moléculaire ou " microscopique " à partir de données expérimentales " macroscopiques ".

La notion de *polarisation* du diélectrique est la liaison entre ces deux domaines : en effet la polarisation $\vec{P}$ du diélectrique d'un condensateur augmente sa capacité ; par ailleurs cette même polarisation peut être interprétée à priori comme la traduction d'un moment électrique dû à des déplacements réversibles de charges élémentaires dans le diélectrique. La constante diélectrique, ou permittivité électrique, est facilement reliée à $\vec{P}$ par la relation bien connue :

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0 \vec{E}} \qquad (12$$

où $\vec{E}$ représente le champ électrique macroscopique, ε_0 la permittivité du vide et ε_r la permittivité relative du diélectrique. Sauf pour les ferroélectriques, ε_r est indépendant de $\vec{E}$ (pour les valeurs de $\vec{E}$ habituellement utilisées) : ceci est une *constatation expérimentale* qui conduit à mettre $\vec{P}$ sous la forme $\vec{P} = \bar{\alpha}\,\vec{E}$ où $\bar{\alpha}$ est la polarisabilité macroscopique du diélectrique. Il semble raisonnable de dire que la polarisabilité de l'unité de volume est la somme de celle des N molécules contenues dans le volume : $\bar{\alpha} = \sum^{N} \alpha_i$ (α_i étant la polarisabilité moléculaire). En réalité la simplicité de cette expression n'est qu'apparente car α_i dépend de α_j, α_k,...., polarisabilité des molécules j, k,...

Toutes les théories diélectriques ont pour point de départ la considération d'une région isolée du diélectrique au delà de laquelle on admet qu'il est un continuum : la difficulté est alors reportée sur la seule évaluation des interactions électriques à l'intérieur et à la surface du volume isolé. Cette manière de raisonner conduit au formalisme du *champ local* $\vec{E}_l$: on admet que chaque molécule du diélectrique se comporte comme une molécule isolée dans l'espace, sans interactions, mais soumise à un champ local différent du champ macroscopique.

On pourra alors écrire en toute rigueur :

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{N\alpha \vec{E}_l}{\varepsilon_o \vec{E}} \qquad (13$$

Dans le cas de solutions anisotropes α et ε sont des tenseurs.

L'équation 13 est la relation fondamentale entre la constante diélectrique, grandeur macroscopique, et deux grandeurs moléculaires α et $\frac{\vec{E}_l}{\vec{E}}$.

On peut envisager les problèmes diélectriques lorsque les variations de E avec le temps sont lentes devant celles des mécanismes à l'origine de la polarisabilité : " phénomènes statiques " ; puis lorsqu'elles sont du même ordre de grandeur : " phénomènes dynamiques ".

B.- *PHENOMENES STATIQUES*

1.- *La notion de polarisabilité moléculaire*

Toute molécule est constituée d'un assemblage de charges électriques et peut donc, sur le plan électrique, être considérée comme un multipôle dont on peut analyser l'énergie potentielle lorsqu'il est placé dans un champ électrique extérieur. Ceci permet de définir les monopôles, dipôles, quadripôles...

En général on néglige les moments d'ordre supérieur à celui du moment dipolaire. Buckingham et Pople (28) ainsi que Zwanzig (29) ont cependant fait remarquer qu'il pouvait exister une interaction entre un dipôle induit et une molécule voisine possédant un moment quadrupolaire.

La polarisation d'une molécule pourra alors être la conséquence soit d'un déplacement localisé de charges électriques, ce qui entraîne l'apparition d'un moment $\vec{\mu}_i$, il s'agit de la *polarisation par induction*, soit de l'orientation d'une molécule possédant un moment permanent μ_p, d'où une *polarisation par orientation*. Ces deux mécanismes peuvent être simultanés : on connait bien, en effet, le cas de la polarisation par induction qui se compose à la polarisation d'orientation d'un moment permanent ; par contre, le cas de la *polarisation due à l'orientation de moments induits* ne nous a pas semblé être traité d'une façon très explicite dans la littérature. Il nous a paru utile d'insister sur ce type de polarisation car, ainsi que nous le verrons plus loin, certains polyélectrolytes peuvent présenter une polarisation par induction considérable et le problème de l'orientation de tels macrodipôles induits par un champ électrique extérieur peut se poser.

La charge résultante d'une molécule n'est parfois pas nulle. Il existe alors une indétermination dans le calcul du moment électrique $\vec{\mu}$ car celui-ci dépend du choix des origines : $\vec{\mu}$ n'est pas à priori, une propriété univoque de la distribution des charges, donc de la structure moléculaire. Le problème a été abordé par Heller (30), Fraenkel (31) et Mysels (32) : ils montrent que l'on peut choisir comme origine de $\vec{\mu}$ le point d'application des forces hydrodynamiques ; on retrouve bien la formule de Debye - Langevin lorsque la molécule est symétrique. Dans le cas contraire, et sous l'influence du champ électrique, il existera un couple qui aura tendance à orienter la molécule dans la direction du champ ; cette orientation est à l'origine d'une polarisation supplémentaire, différente de la polarisation due à l'orientation de moments permanents ou induits.

Dans la majorité des cas les polyélectrolytes sont des molécules anisométriques, ce qui entraîne une anisotropie de polarisabilité. Celle-ci peut être représentée par un tenseur symétrique. Si on considère N molécules orientées au hasard dans l'espace, le moment induit par le champ $\vec{E}$ sera donné par la formule classique :

$$\langle\mu\rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk})\vec{E} = \frac{1}{3}\langle\alpha\rangle E \qquad (14$$

où $\langle\mu\rangle$ et $\langle\alpha\rangle$ représentent respectivement le moment et la polarisabilité moléculaire moyenne.

La théorie de Debye-Langevin pour l'orientation de dipoles permanents $\vec{\mu}$, non polarisables, placés dans un champ $\vec{E}$, aboutit à la formule de la polarisation par orientation :

$$\vec{P}_{or} = \frac{\vec{\mu}^2}{3\,kT}\vec{E} \qquad (15$$

Cette formule est valable lorsque $\vec{\mu}\vec{E} \ll kT$, ce qui est le cas habituel. Dans le cas contraire, il n'est plus possible de se contenter du premier terme du développement de la fonction de Langevin.

Lorsque les moments permanents sont polarisables, on admet que la polarisation totale est la somme :

$$\vec{P}_t = (\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3\,Kt})\vec{E} \qquad (16$$

où α_e et α_a sont respectivement la polarisabilité électronique et atomique. Ceci n'est évidemment qu'une approximation. On peut par exemple facilement montrer que dans le cas d'une molécule fortement anisotrope, l'orientation de la molécule modifiera la valeur de $\langle\alpha\rangle$.

Chacun des monomères constitutifs du polyélectrolyte peut posséder un moment permanent μ. Soit n monomères contenus dans un volume V. La polarisation totale de ce volume créée par l'orientation des monomères sera :

$$\vec{P} = \frac{n}{3\,kT}\vec{\mu}^2\vec{E}_\ell$$

Polymérisons ces molécules en $N = \frac{n}{\beta}$ polymères. La polarisation totale $\vec{P}'$ sera donnée par la formule :

$$\vec{P}' = \vec{P}\beta\,\langle\cos\theta\rangle \qquad (17$$

$\langle\cos\theta\rangle$ est le cosinus moyen de l'angle des dipôles élémentaires pris deux à deux.

On peut parfois calculer $\langle\cos\theta\rangle$, ce problème a en particulier été traité par Sadron (33) et Benoît (34). Lorsque les moments sont parallèles, $\vec{P}' = \beta\vec{P}$; lorsqu'ils sont antiparallèles $\vec{P}' = 0$. Dans le cas de la libre rotation $\vec{P}' = \vec{P}$, on arrive au même résultat pour la polarisation par induction : la polarisabilité d'un élément de volume est indépendante de la façon dont les molécules sont orientées les unes par rapport aux autres. L'expression (17) montre que la polarisabilité d'un polymère dépend directement de son degré de polymérisation, donc de sa longueur, et de sa configuration.

2.- *La polarisation par orientation de moments induits*

a.- Calcul de cette polarisation

Nous examinerons uniquement le cas où $\alpha_{ii} \gg \alpha_{jj}$, α_{kk} et $\alpha_i < E^2 kT$. Choisissons un système d'axes 0, x, y, z, tel que $\vec{E}$ soit sur 0 x et 0 au centre d'une molécule (ce qui est en effet possible car le calcul du moment électrique d'une molécule non chargée est indépendant du choix des axes de coordonnées). Soit θ l'angle de α_i avec $\vec{E}$.

Le moment induit suivant $\vec{i}$ sera : $\vec{\mu}_i = \alpha_i \vec{E} \cos\theta$. L'énergie potentielle de ce moment est :

$$U_i = -\vec{\mu}_i \vec{E} \cos\theta = -\alpha_i E^2 \cos^2\theta$$

on peut alors facilement calculer le moment induit moyen $\vec{\mu}_d$ en suivant le modèle de Langevin-Debye :

$$\frac{\vec{\mu}_d}{\alpha_i E} = \frac{\int_{-1}^{+1} e^{\beta u^2} . u^2 du}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta u^2} . du}$$

en posant $u = \cos\theta$ et $\beta = \frac{\alpha_i E}{kT}$

On ne peut intégrer directement cette fonction ; il est toutefois possible d'effectuer un développement en série de l'exponentielle, ne conserver que les premiers termes et les intégrer. (En effet la fonction : $e^{\beta u^2}$ est continue, régulièrement décroissante lorsque $\beta u^2 < 1$, ce qui est le cas lorsque $\alpha_i E^2 < kT$). En ne conservant que les trois premiers termes, il vient :

$$\vec{\mu}_d = \alpha_i \vec{E} \left(\frac{1}{3} + \frac{4\alpha_i E^2}{45\ kT} + \frac{8\alpha_i^2 E^4}{945\ k^2T^2}\right)$$

d'où la polarisabilité :

$$\frac{1}{3}\alpha_i + \frac{4}{45}\frac{\alpha_i^2 E^2}{kT}\left(1 + \frac{2}{21}\frac{\alpha_i E^2}{kT}\right) \qquad (18$$

Lorsque $\alpha_i^2 E^2 \ll kT$, on retrouve bien $\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3}\alpha_i$: il n'y a pas d'orientation moléculaire, on ne mesure que la polarisation par induction. L'orientation par un champ électrique d'un moment induit n'existera que si on ne peut plus négliger $\alpha_i^2 E^2$ devant kT.

On voit donc que l'effet de l'orientation d'un moment induit sur $\langle\alpha\rangle$ est faible (à fortiori lorsqu'on ne peut plus négliger α_j et α_k).

De toute façon, la présence de phénomènes non linéaires entre $\vec{E}$ et $\vec{P}$ est une condition nécessaire pour pouvoir affirmer l'existence de ce type de polarisation.

On doit alors observer une *augmentation de* ε_r lorsque $\vec{E}$ augmente.

b.- Discussions, applications.

Soit $\bar{\varepsilon}_r = \lim \varepsilon_r$ pour $\vec{E} \to 0$ et $\Delta\varepsilon_I$ la variation de ε_r lorsque $\vec{E}$ passe de 0 à la valeur $\vec{E}$.

En tenant compte du rapport $g = \frac{\vec{E}\ \text{local}}{\vec{E}\ \text{macroscopique}} = \frac{E_l}{E_m}$ et en ne conservant que les deux premiers termes de (18) on a :

$$\varepsilon_o(\bar{\varepsilon}_r - 1) = \frac{1}{3} g\, N\alpha_i$$

$$\varepsilon_o(\varepsilon_r - 1) = \frac{1}{3} g\, N\alpha_i \left(1 + \frac{4}{15}\alpha_i g^2 \frac{E_m^2}{kT}\right)$$

d'où

$$\Delta\varepsilon_I = \varepsilon_r - \bar{\varepsilon}_r = \frac{4}{45}\frac{N}{\varepsilon_o} g^3 \alpha_i^2 \frac{E_m^2}{kT}$$

ou :

$$\Delta\varepsilon_I = +\,4\,K\,\alpha_i^2\,E_m^2 \qquad (19$$

avec :

$$K = \frac{N}{\varepsilon_o}\frac{1}{45}\frac{g^3}{kT}$$

Lorsqu'on applique le même raisonnement au cas de l'orientation de moments permanents, on trouve :

$$\Delta \varepsilon_p = - K \frac{\mu^4}{k^2 T^2} E_m^2 \qquad (20$$

En comparant (19) et (20), on peut faire les remarques suivantes :

1.- Le sens des effets non linéaires est opposé suivant qu'il s'agit de l'orientation de moments permanents ou induits.

2.- Les coefficients de température des effets non linéaires sont très différents dans les deux cas, on peut en effet écrire :

$$\frac{\partial \Delta \varepsilon_I}{\partial T} = - \frac{4 K \alpha_i^2 E_m^2}{T}$$

$$\frac{\partial \Delta \varepsilon_p}{\partial T} = \frac{3 K \mu^4 E_m^2}{k^2 T^3}$$

d'où :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Delta \varepsilon_I}{\partial T} &= - \frac{\Delta \varepsilon_I}{T} && (\Delta \varepsilon_I > 0) \\ \frac{\partial \Delta \varepsilon_p}{\partial T} &= - 3 \frac{\Delta \varepsilon_p}{T} && (\Delta \varepsilon_p < 0) \end{aligned}\right\} \qquad (21$$

(formules valable pour $\alpha_i E^2 < kT$).

Ces relations montrent que les variations de $\Delta \varepsilon_*$ avec T sont de signe contraire suivant qu'il s'agit d'orientation de moments permanents ou induits ; de plus la variation relative est trois fois plus élevée dans le cas des moments permanents que dans celui des moments induits. L'étude des propriétés diélectriques à champ élevé peut donc être une source intéressante de renseignements sur l'origine de la polarisabilité moléculaire. *On peut ainsi distinguer la polarisation par induction de la polarisation par orientation à champs faibles.* Lorsque les deux mécanismes existent, et toujours dans le cas où $\alpha_i \gg \alpha_j, \alpha_k$, l'étude de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué devrait permettre de distinguer les deux mécanismes et on pourrait ainsi concevoir la mesure de l'angle entre α_i et μ_{perm}. Nous pensons qu'il pourrait s'agir là d'une méthode fructueuse d'étude de la morphologie des polyélectrolytes. Malheureusement les problèmes expérimentaux sont alors considérables et nous n'avons pu les aborder. Il semble toutefois qu'on puisse interpréter certains résultats surprenants obtenus par effet Kerr sur des solutions de DNA par un mécanisme d'orientation de moments électriques permanents et induits.

Pour fixer des ordres de grandeur, nous allons calculer $\vec{E}_m$ en fonction de α_i pour obtenir une variation relative de ε_r de 1 % ;

$$\frac{\varepsilon_r - \bar{\varepsilon}_r}{\varepsilon_r} = 10\text{-}2 \quad \text{ou} \quad \frac{4 \alpha_i g^2 E_m^2}{15 \ kT} = 10\text{-}2$$

Supposons $g = 1$. Il vient $\frac{\alpha_i E^2}{kT} \simeq 4.10^{-2}$ (à 25° C). On est donc en droit d'appliquer les simplifications adoptées plus haut. En portant les valeurs numériques pour t = 25° C, il vient $\alpha_i E^2 = 1{,}39.10^{-8}$ ergs.

Pour les petites molécules habituelles, α est de l'ordre de 10^{-24} cm^3, dans ce cas, et toujours dans l'approximation la plus favorable où $\alpha_i = \alpha$, on a : $E = 1{,}18.10^8$ volt. cm^{-1} ! Il est donc parfaitement illusoire de vouloir observer, avec les moyens expérimentaux usuels, l'influence sur la constante diélectrique de l'orientation par un champ électrique de molécules polarisables. Il convient toutefois de remarquer que des champs électriques de cet ordre de grandeur peuvent exister dans un faisceau de lumière cohérente : on pourrait ainsi éventuellement expliquer certains effets liés à la non linéarité entre $\vec{E}$ et $\vec{D}$.

Pour des polymères avec $\beta = 10^4$, (β = degré de polymérisation en nombre), α est de l'ordre de 10^{-20} cm^3 et E = 1,18.10^6 volt cm^{-1}, valeur toujours supérieure aux champs habituels. Par contre, pour certains polyélectrolytes, on a mesuré (35) $\alpha_i \simeq 10^{-12}$ cm^3 : même en l'absence de moments permanents, ces molécules pourront donc être orientées par un champ électrique, on calcule alors E = 118 volt.cm^{-1}. On conçoit également que l'on puisse observer un effet Kerr sur de telles molécules, effet qui avait déjà été attribué à l'orientation de moments induits en raison de l'invariabilité de la constante de Kerr avec les variations du sens du champ électrique. Nous rappelons que nous avons admis $E_l = E_m$, cette condition peut ne pas être remplie pour des champs très intenses ; nous avons également ignoré les modifications de la morphologie du polyélectrolyte par E.

Ces conclusions ne sont valables que pour $\alpha_{ii} \gg \alpha_{jj}, \alpha_{kk}$, c'est-à-dire dans le cas de particules très allongées. Lorsqu'il s'agit d'une sphère $\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = \alpha_{kk}$, il ne peut alors évidemment exister d'orientation du moment induit, celui-ci étant toujours dirigé suivant $\vec{E}$. On a également implicitement admis que α_i était indépendant de $\vec{E}$, hypothèse qui peut cependant se trouver en défaut pour des champs électriques intenses.

3.- *Le problème du champ local - formule pratique*

Jusqu'ici nous avons uniquement considéré le mécanisme de la polarisation de molécules isolées dans le vide. Nous intéressant aux molécules en solution, nous devons faire intervenir la notion de champ local. L'explicitation de cette notion présente deux aspects fondamentalement différents. Le premier est d'ordre pseudo-microscopique : il consiste à étudier le champ électrique auquel est soumise une molécule isolée dans une cavité virtuelle creusée dans le diélectrique, cavité au-delà de laquelle le diélectrique possède la permittivité macroscopique (théorie de Clausus-Mossoti et théories dérivées). Onsager a, de plus, envisagé le cas où la cavité renferme une molécule polaire dont le moment électrique permanent induit un champ de réaction qui polarise le diélectrique autour de la cavité.

Le deuxième aspect du champ local est réellement moléculaire : il consiste à étudier toutes les interactions électriques possibles entre la molécule considérée et les molécules voisines, tâche extrêmement ardue qui a été abordée en particulier par Kirkwood. Par analogie avec ce dernier auteur, (36, p. 296), nous utiliserons pour une solution d'une molécule polaire, à 20°C, la formule pratique suivante :

$$\mu^* \simeq 3{,}3 \sqrt{\delta_\mu} \qquad (22$$

μ^* est le moment permanent (en unité Debye) de la " particule diélectrique équivalente " d'une molécule de soluté (particule au delà de laquelle il n'existe plus d'interactions diélectriques expérimentalement décelables). δ_μ est la fraction de l'incrément diélectrique (unités c.g.s.) dûe à l'orientation des moments permanents.

C.- *PHENOMENES DYNAMIQUES*

1.- *Dispersion diélectrique en l'absence d'une distribution des temps de relaxation*

Soit un diélectrique qui possède k mécanismes de polarisation, dépendant du temps.

Appliquons au temps t_o un champ électrique. La valeur instantanée de la polarisation $P_k = f_k(t)$ est donnée, en général, par la loi :

$$\frac{d(P_k)_t}{dt} = \frac{1}{\tau_k}\left[(P_k)_o - (P_k)_t\right] \qquad (23$$

avec : $(P_k)_t$: la polarisation à l'instant t due au mécanisme k.
$(P_k)_o$: la valeur finale de la polarisation.
τ_k : le temps de relaxation du mécanisme k.

Pour un champ alternatif de pulsation ω, l'intégration de (23) donne :

$$(P_k)_t = C_k e^{-t/\tau_k} + (P_k)_o \frac{1}{1 + j\omega\tau_k}$$

Le premier terme de cette expression devient rapidement négligeable et on peut alors facilement passer de P_k à ε si on admet que le champ électrique local est indépendant du temps. Cette approximation n'est pas évidente car les lois d'établissement du champ de cavité, du champ de réaction, des interactions intermoléculaires et des rotations moléculaires sont différentes les unes des autres. Barriol (37, 38) a pu généraliser la relation d'Onsager dans le cas du champ sinusoïdal.

On peut représenter toutes les propriétés diélectriques par l'introduction d'une constante diélectrique complexe : $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ dont les deux termes sont :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \sum^{k} \frac{\varepsilon_{k,s} - \varepsilon_{k,\infty}}{1 + (\omega\tau_k)^2}$$

$$\varepsilon'' = \sum^{k} \frac{(\varepsilon_{k,s} - \varepsilon_{k,\infty})\,\omega\tau_k}{1 + (\omega\tau_k)^2}$$

ε'' représente la quantité d'énergie absorbée d'une façon irréversible au cours de chaque cycle. On peut assimiler ε'' à un courant de conduction et définir ainsi la "*conductivité diélectrique*" $\sigma_a = \varepsilon''\omega$; cette conductivité s'annule pour $\omega \to 0$. A cette conductivité s'ajoute donc éventuellement celle que l'on peut observer lorsque $\omega = 0$, c'est-à-dire lorsqu'il existe des porteurs de charges macroscopiquement libres, à l'origine d'une conductivité σ_o. A l'image de ε, la conductivité peut être représentée par une grandeur complexe $\sigma^* = \sigma' - j\sigma''$ avec $\sigma' = \sigma_o + \varepsilon''\omega$ ou :

$$\sigma' = \sigma_o + \sum^{k} \frac{(\varepsilon_{k,s} - \varepsilon_{k,\infty})\,\omega^2\tau_k}{1 + (\omega\tau_k)^2}$$

D'une façon générale ε' et ε'' sont liés l'un à l'autre par la relation de Kronig-Kramers. On montre en effet (24, Fröhlich p 18) que : $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi}\int_o^\infty \varepsilon''(\mu)\frac{d\mu}{\mu}$ où μ est une variable d'intégration. Cette relation indique que ε' est déterminé quand on connait ε'' pour toute l'étendue du spectre. De plus on voit que les diélectriques pour lesquels $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ est faible ne peuvent présenter de pertes diélectriques importantes ; inversement *l'existence d'une dispersion de la conductivité entraine nécessairement celle de la constante diélectrique.*

Pour une solution on définit un incrément diélectrique $\Delta\varepsilon'$ qui peut présenter également une dispersion diélectrique :

$$(\Delta\varepsilon')_\omega = \frac{\Delta\varepsilon'}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (24$$

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon'\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (25$$

$$\sigma_a = \sigma_s + \frac{\Delta\varepsilon'\omega^2\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (26$$

où $\Delta\varepsilon' = [\varepsilon'_s]$ Solution $- [\varepsilon'_s]$ Solvant

Dans le cas d'un mécanisme simple de relaxation, ces fonctions sont représentées par les courbes de la figure 12.

2.- Dispersion diélectrique lorsqu'il existe une distribution des temps de relaxation

On introduit souvent la notion de distribution des temps de relaxation, en particulier dans le cas des polymères, lorsqu'il existe une distribution des poids moléculaires autour d'une valeur moyenne.

Soit $g(\tau)$ la fonction de distribution telle que $\int_0^\infty g(\tau)d\tau = 1$

Si $\frac{d(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{d\tau} = C^{te}$, les équations précédentes deviennent :

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau)d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau)\omega\tau d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

Il est intéressant de remarquer que l'aire comprise entre la courbe $\varepsilon'' = f(\text{Log } \omega)$ et l'axe des abscisses est indépendante de $g(\tau)$. On peut donc mesurer $\Delta\varepsilon'$ soit à partir de cette aire, soit à partir de l'ordonnée de la courbe $\varepsilon'' = f(\text{Log } \omega)$ au niveau de son maximum ($\omega\tau = 1$).

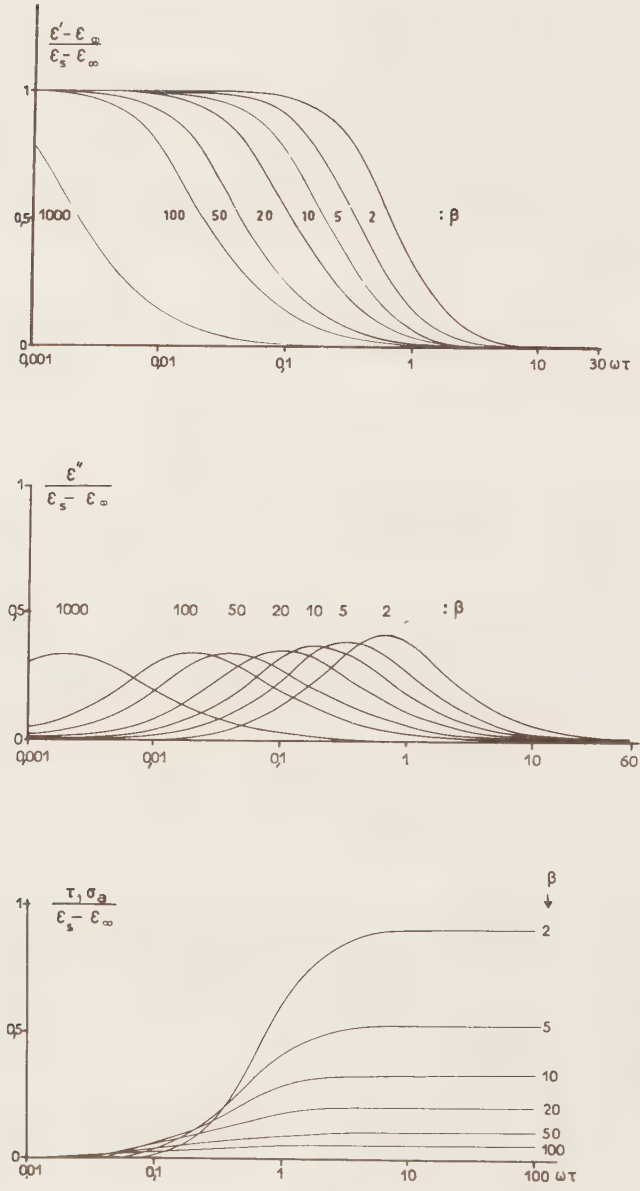
En général on essaie de déterminer $g(\tau)$ à partir des courbes ε' (Log ω) ou ε'' (Log ω). On connait des distributions qui permettent de rendre compte d'un certain nombre de résultats expérimentaux. Toutefois il faut noter qu'il ne s'agit là que de formules empiriques qui n'apportent aucun renseignement sur la structure moléculaire (distribution de Cole et Cole, Cole et Davidson...).

Lorsque la polarisation est due à l'orientation de moments permanents, on essaie de relier $g(\tau)$ à la distribution des paramètres moléculaires. Ce problème est cependant difficile; il a été abordé, entre autres, par J. Marchal et E. Marchal (39, 40). On conçoit de toute façon que $g(\tau)$ soit différente de la loi de distribution de caractères morphologiques ou du poids moléculaire.

On ne considère pas d'habitude une telle distribution pour la polarisabilité induite, car celle-ci, d'origine électronique ou atomique, est envisagée sous l'angle de la mécanique quantique. De plus, pour les polymères, la polarisabilité globale est indépendante du degré de polymérisation (tout au moins approximativement car il existe des interactions entre monomères voisins caractérisées par les effets d'hypochromie bien connus ; ces interactions ne portent cependant que sur quelques monomères et ne sont donc pas influencées par une variation des dimensions du polymère). Toutefois, dans le cas des polyélectrolytes, nous verrons plus loin que certains auteurs admettent l'existence d'une polarisabilité induite due au déplacement des ions compensateurs le long du polyélectrolyte. On conçoit alors que le champ électrique puisse faire migrer une charge d'un monomère à l'autre. A la limite, *une charge sans interactions avec le solvant*, pourra se déplacer d'une extrémité à l'autre d'un polyélectrolyte linéaire, rigide, dirigé suivant le champ électrique inducteur. Dans ce cas, non seulement le moment électrique induit mais encore son temps de relaxation seront proportionnels à la longueur du polymère, c'est-à-dire à β : la loi de distribution des temps de relaxation et celle des longueurs des polyélectrolytes seront alors identiques. C'est pourquoi nous allons maintenant examiner l'allure des courbes de dispersion diélectrique lorsqu'on applique à ce cas limite une distribution régulière des temps de relaxation (distribution " en créneau "). On exprimera ces temps en fonction d'un temps τ_1 qui représente le temps de relaxation élémentaire du passage de la charge d'un site au site immédiatement voisin.

Soit la fonction de distribution régulière entre les deux limites τ_1 et τ_2 :

$$g(\tau) = C^{te} = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \quad (\tau_1 \leqslant \tau \leqslant \tau_2)$$



36 - Courbes de dispersion de la constante diélectrique et de la conductivité pour différents facteurs de distribution des temps de relaxation. (Equations 27, 28, 29 pour des valeurs de β de 2 à 1000).

Posons $\tau_2 = \beta\tau_1$. Il vient :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\omega(\tau_2 - \tau_1)} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\omega d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

d'où :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{\omega\tau_1(\beta - 1)} \operatorname{arctg} \frac{\omega\tau_1(\beta - 1)}{1 + \beta\tau_1^2\omega^2} \qquad (27$$

et

$$\varepsilon'' = \omega \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau_2 - \tau_1} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\tau d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

d'où :

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2\omega\tau_1(\beta - 1)} \operatorname{Log} \frac{1 + \omega^2\beta^2\tau_1^2}{1 + \omega^2\tau_1^2} \qquad (28$$

à partir de cette expression on peut obtenir $\sigma_a = \varepsilon''\omega$

$$\frac{\tau_1\sigma_a}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2(\beta - 1)} \operatorname{Log} \frac{1 + \omega^2\beta^2\tau_1^2}{1 + \omega^2\tau_1^2} \qquad (29$$

On note dans ce cas que $\sigma_a \to \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau_1(\beta - 1)} \operatorname{Log}\beta$ si $\omega\tau_1 \to \infty$

Lorsque $\beta \gg 1$, la conductivité diélectrique totale est alors diminuée dans le rapport $\frac{\operatorname{Log}\beta}{\beta}$ s'il existe une distribution étendue des temps de relaxation.

Nous avons fait figurer sur la figure 36 les courbes de ε', ε'' et σ_a en fonction de $\log \omega\tau_1$ pour différentes valeurs de β.

On remarque que, *même pour une distribution très étendue, la forme des courbes est très peu modifiée* ; seule l'abscisse du maximum de ε'' ($\log \omega\tau_1$), ou du point d'inflexion de ε' ($\log \omega\tau_1$), varie avec β. Quant à σ_a ($\log \omega\tau_1$), on note que, pour des valeurs suffisamment grandes de β, la conductivité diélectrique devient négligeable.

La distribution régulière n'est évidemment qu'un cas extrême, arbitraire. Dans l'hypothèse, plus probable, d'une distribution avec un maximum, la remarque concernant la forme de la courbe ε' ($\log \omega$) sera encore a fortiori valable.

D.- APPLICATION AU CAS DES POLYELECTROLYTES

Nous allons examiner, dans ce qui suit, les différentes interprétations théoriques des propriétés diélectriques des polyélectrolytes qui ont été proposées jusqu'à ce jour.

La revue des résultats antérieurs relatifs au DNA sera implicitement comprise dans cette partie.

1.- Cas du moment permanent. Application de la théorie de Debye

Les solutions de polyélectrolytes ont toujours un incrément diélectrique positif, qui peut être considérable dans le cas de polyélectrolytes linéaires.

Cet incrément présente une dispersion avec la fréquence. C'est pourquoi la première explication qui vient à l'esprit est celle d'une polarisabilité par orientation de moments permanents (théorie de Debye). Les travaux les plus importants basés sur cette théorie sont ceux de Oncley (36, p543-568). Il a étudié les propriétés diélectriques de diverses protéines et a observé une zone de relaxation qui se trouvait toujours dans le domaine de quelques MHz. Il interprète ses résultats par l'orientation, dans le champ électrique, de molécules possédant un moment permanent. Il en déduit alors le volume et la forme des molécules étudiées ; les valeurs ainsi obtenues seraient en bon accord avec celles données par d'autres méthodes (41).

Cette interprétation a été reprise récemment par Takashima (42, 43, 44, 45) lors de son étude sur diverses protéines. Goebel et Vogel (46) ont cependant émis des doutes sur la validité de cette théorie. Ils expliquent certes leurs résultats sur l'hémoglobine par un mécanisme d'orientation moléculaire, mais devant l'importance de la polarisabilité mesurée, ils suggèrent qu'il pourrait s'agir de l'orientation de moments induits. Cependant nous avons vu (p. 53) que ce mécanisme n'introduit qu'un terme négligeable dans l'expression de la polarisabilité totale. On ne peut l'observer qu'en appliquant des champs électriques intenses et dans ce cas il doit exister un effet non linéaire, effet non signalé par les auteurs.

En ce qui concerne le DNA, son important incrément diélectrique a été découvert pour la première fois par G. Jungner en 1945 (47); I. Jungner a poursuivi ce travail (48). Ces auteurs admettent l'existence d'un mécanisme de relaxation typique dans la zone de 1 à 10 MHz. Ils interprètent leurs résultats par l'orientation d'une molécule polaire. Ils appliquent la théorie de Debye, ce qui leur permet de calculer le P.M. de la molécule. Le chiffre trouvé ($\sim$ 100.000) est cependant très inférieur au chiffre actuellement adopté ($\sim 6.10^6$). Il convient de remarquer que la méthode expérimentale utilisée par ces auteurs (méthode de l'ellipsoïde de Fürth) n'est pas à l'abri de toute critique ; entre autres, ils ne tiennent pas compte des erreurs introduites par les inductances. La courbe de relaxation typique n'a d'ailleurs été retrouvée par aucun des auteurs qui ont repris ces travaux (49, 19).

L'interprétation précédente supposait également l'existence d'un moment permanent important ($\sim$ 500 D). Or, les études faites par effet Kerr montrent que la biréfringence est dûe, en première approximation, à l'orientation de moments induits. Nous reviendrons plus loin sur le problème de l'existence d'un moment permanent associé à la molécule de DNA.

Takashima (49) a repris l'hypothèse de l'orientation de moments permanents, et a mis en évidence, sur des solutions de DNA, une dispersion de la constante diélectrique dans la zone 100 Hz à 100 KHz. Il admet qu'il s'agit là d'une courbe de relaxation de type Debye avec distribution "considérable" des temps de relaxation. Pour obtenir ε_o il extrapole, d'une façon qui nous semble parfois discutable, les courbes ε' (F) vers les plus basses fréquences. La dispersion de ε' serait due à l'orientation des molécules de DNA, qui possèderaient un moment permanent de l'ordre de 10^4D. Les temps de relaxation déterminés à partir de la courbe ε'(F) sont de l'ordre de 10^{-4}s pour des molécules de PM = 6.10^6. Ce temps est différent du temps de rotation-diffusion obtenu par d'autres techniques (effet Kerr, biréfringence d'écoulement) qui est de l'ordre de 10^{-2}s. Il semble alors difficile d'admettre que la polarisabilité de la molécule mesurée par cet auteur soit due à l'orientation de la molécule.

On peut penser que certains résultats obtenus pour des polyélectrolytes globulaires (protéines) dont les solutions aqueuses présentent un incrément diélectrique faible ($\mathcal{J}$= 0,32 pour la lactoglobuline) peuvent être interprétés par la théorie de Debye. Par contre, dans le cas des polyélectrolytes linéaires, la polarisation importante que l'on observe alors, est attribuée, par de nombreux auteurs, à une polarisabilité par induction dont nous allons envisager les mécanismes proposés.

2.- *Théorie de la "coque d'eau"*

Jacobson (50, 51) étudie les variations de l'incrément diélectrique d'une solution de DNA lorsque les molécules sont orientées par un champ de force mécanique. Il en conclut que l'incrément diélectrique n'est pas dû à l'existence d'un moment permanent. Il émet alors l'hypothèse que la molécule de DNA est entourée d'une "coque d'eau" structurée, dont les propriétés sont celles de la glace. Comme ε'_r (glace) $\simeq$ 110 et comme il existe une dispersion ε'_r (glace) en BF, on comprend alors l'existence de l'incrément et de la dispersion diélectriques du DNA. En réalité, cette théorie est insuffisante pour expliquer l'importance de l'incrément du DNA ; de plus, des études effectuées en IR et en RMN (52) infirment cette hypothèse.

3.- *Théories basées sur la polarisation interfaciale (effet Maxwell-Wagner)*

Soit un milieu possédant une certaine densité de charges mobiles (électrons ou ions) placé dans un champ électrique. Si le milieu est homogène, ces porteurs migrent d'une électrode à l'autre : cette migration est à l'origine d'un courant de conduction, il n'y a pas de

courant de déplacement (en dehors de celui dû à la polarisabilité moléculaire du milieu). Si le milieu est électriquement hétérogène, un certain nombre de porteurs s'accumuleront au niveau des interfaces qui séparent deux régions électriquement différentes, accumulation qui est à l'origine d'un macrodipôle. Nous avons déjà envisagé, dans la première partie, le cas où les interfaces étaient situés au niveau des électrodes de mesure. Un tel type de polarisation présente une dispersion en fréquence : on conçoit, en effet, que la polarisation soit nulle lorsque la période du champ électrique appliqué est inférieure au temps de transit d'un porteur d'un interface à un autre.

Wagner (53) a traité le cas d'une suspension de sphères de constante diélectrique ε_2 et de conductivité σ_2 dans un milieu homogène ε_1 et σ_1. Si f est la fraction en volume du soluté, la relation de Wagner est :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{avec :}$$

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_1 \left(1 + 3f \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}\right)$$

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + 9f \frac{(\varepsilon_2\sigma_1 - \varepsilon_1\sigma_2)^2}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)(\sigma_2 + 2\sigma_1)^2}$$

$$\tau = \frac{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11} (\sigma_2 + 2\sigma_1)}$$

où ε', ε_∞, ε_s, τ, ont leur signification habituelle et caractérisent les propriétés diélectriques de la suspension. Fricke (54) et Sillars (55) ont étendu ces calculs au cas d'ellipsoïdes orientés au hasard : il existe alors trois temps de relaxation. Toutes ces théories utilisent le champ de Lorentz. Polder et Van Santen (56) ont fait le calcul pour une suspension de sphéroïdes, à partir du champ d'Onsager. Mandel (57) a déduit de ces calculs une formule approchée.

L'interprétation par effet Maxwell-Wagner a été adoptée par Dintzis, Oncley et Fuoss (58) pour expliquer leurs résultats sur un polyélectrolyte synthétique, le bromure de poly-4-vinyl-N-(n-butyl) pyridinium (P.M. $\simeq 2.10^6$). Ce polyélectrolyte présente des propriétés diélectriques comparables à celles du DNA : incrément diélectrique considérable en BF, effets de la concentration, de la force ionique et de la fréquence. Il existe également une augmentation de la conductivité avec la fréquence, surtout au-delà de 0,1 MHz. Ces auteurs excluent un mécanisme de polarisation dû à l'orientation de moments permanents, ou au moment résultant de la fluctuation de protons (théorie de Kirkwood-Shumaker). Leur interprétation est la suivante : comme le polyélectrolyte présente une énergie électrostatique importante, la concentration en ions compensateurs est plus élevée au voisinage immédiat du polyélectrolyte. Il en résulte une région de plus forte conductivité, ce qui entraine l'apparition d'une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner, laquelle expliquerait alors les propriétés diélectriques présentées par la solution.

Cette interprétation ne nous semble pas entièrement satisfaisante pour les raisons suivantes :

1.- Les modèles classiques d'atmosphère ionique, de type Debye-Hückel, rendent compte d'une concentration plus importante en ions compensateurs à proximité du polyélectrolyte ; cependant il n'est pas évident que cette augmentation du nombre des porteurs se traduise par une augmentation "considérable" de la conductivité, il faut en effet envisager leur mobilité. De toute façon, même en adoptant pour la conductivité au voisinage du polyélectrolyte une valeur infinie, ce mécanisme est insuffisant pour expliquer l'ordre de grandeur de l'incrément diélectrique en basse fréquence.

2.- Le problème de l'hétérogénéité électrique du polyélectrolyte est plus complexe : il faut en effet tenir compte de la portion isolante du polymère qui possède une conductivité différente de celle du milieu, d'où un effet Maxwell-Wagner différent du cas envisagé par les auteurs.

3.- L'importance de la polarisation interfaciale est peu sensible à la forme de la particule (58). On ne comprend pas alors pourquoi les polyélectrolytes globulaires (protéines) présentent un incrément diélectrique plusieurs milliers de fois plus faible que les polyélectrolytes linéaires naturels ou synthétiques.

4.- La courbe des dispersions d'un tel mécanisme est de type Debye. Cette interprétation ne s'applique donc pas directement à nos résultats. Il faudrait introduire deux hypothèses supplémentaires : l'existence d'une courbe de distribution des temps de relaxation d'une part, et de la contribution de chacun d'eux à la polarisation d'autre part (en effet, nous avons montré plus haut que, même lorsqu'il existe une distribution très étendue et régulière des temps de relaxation, l'allure de la dispersion est peu modifiée).

4.- *Théorie de la relaxation de l'atmosphère ionique*

On admet généralement la validité de la théorie de Debye-Hückel. Elle suppose qu'un ion donné est entouré d'une "atmosphère ionique" soumise à un champ électrique, elle se déplace dans le sens opposé à l'ion. Il en résulte un moment électrique induit. Lorsqu'on supprime brusquement le champ électrique, la répartition des charges revient à son état initial dans un temps fini, d'où l'existence d'un temps de relaxation et d'une dispersion de cette polarisation. Ce phénomène est à l'origine de l'effet Falkenhagen qui est : la dispersion en fréquence de la conductivité des électrolytes et l'existence et la dispersion d'un incrément diélectrique dû à la polarisabilité de l'atmosphère ionique de Debye-Hückel. Pour les solutions ioniques simples habituellement rencontrées, la zone de relaxation se situerait entre quelques MHz et quelques centaines de MHz ; pour NaCl 10^{-3}M à 20° C on calcule $\tau = 5{,}6.10^{-8}$s d'où $F_c = 2{,}9$ MHz.

En ce qui concerne la polarisation à fréquence nulle, Falkenhagen donne par exemple (59) : $\Delta\varepsilon_s = 3{,}79\sqrt{C}$ pour KCl à 18°, soit $\Delta\varepsilon_s \simeq 0{,}11$ pour une solution 10^{-3}M. L'effet est donc très petit. On pourrait appliquer la formule de Falkenhagen aux polyélectrolytes ; on peut alors effectivement calculer des polarisabilités importantes : il faut cependant faire des hypothèses supplémentaires sur la mobilité du polyion et sur la mobilité et le nombre des ions compensateurs dans l'atmosphère ionique. La théorie ne s'applique en toute rigueur qu'à des particules sphériques. Ces considérations jettent quelques doutes sur l'utilité de la théorie de Falkenhagen dans l'étude de la polarisabilité des polyélectrolytes linéaires. Les remarques de l'alinéa n° 4 du paragraphe précédent s'appliquent également.

Nous pensons par ailleurs que l'effet Falkenhagen lui-même, appliqué aux électrolytes simples, ne doit être accepté qu'avec la plus grande circonspection. C'est ainsi que Falkenhagen a calculé que l'augmentation de conductivité d'une solution de KCl 10^{-3}M à 20° est de 50 % environ, lorsque la fréquence de mesure passe du domaine B.F. à 3 MHz (59, p 209) : nous n'avons jamais observé de variations de conductivité supérieures à 3-4 % sur des solutions de NaCl, variations d'ailleurs indépendantes de la concentration, contrairement à la théorie de Falkenhagen.

5.- *Théories de la conductivité en surface*

a.- Théorie de O'Konski (60)

Cet auteur admet qu'il existe un effet Maxwell-Wagner auquel se superpose un effet Debye-Falkenhagen dû à la mobilité des ions concentrés au niveau de la surface du polyélectrolyte. Il utilise les modèles de Polder et Van Santen pour les sphères, et de Fricke pour les ellipsoïdes. Il montre que l'introduction de la conductivité superficielle λ est équivalente à une augmentation de la conductivité du soluté. Pour une sphère de rayon a, cette augmentation est $2\lambda/a$; pour un ellipsoïde, elle varie suivant l'axe considéré. Il calcule ensuite les incréments diélectriques pour $\omega \to 0$ et $\omega \to \infty$ pour des suspensions de sphères et d'ellipsoïdes. Le temps de relaxation des processus de dispersion correspondant est :

$$\text{sphère} : \tau = \frac{a\,(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)}{8\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}\lambda} \qquad (30$$

$$\text{ellipsoïde} : \tau_i = \frac{1}{4\pi}\,\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_1\,(1/A_i - 1)}{\sigma_i + \sigma_1\,(1/A_i - 1)} \qquad (31$$

où A_i est le facteur de dépolarisation suivant l'axe i de l'ellipsoïde. Ce type de polarisation, comme les deux précédents, présente une loi de dispersion du type classique. L'interprétation de la loi $\Delta\varepsilon = kF^{-1/2}$ par cette théorie nécessite donc l'adoption de deux hypothèses supplémentaires. De plus on retrouve la notion parfaitement arbitraire et indéfinissable de la mobilité dans l'atmosphère ionique. Les théories qui suivent constituent une tentative pour mieux expliciter le problème de la mobilité de charges se déplaçant au voisinage d'une suite de sites chargés immobiles.

b.- Théories faisant apparaître le caractère discontinu du transport ionique.

Ces théories considèrent le mouvement d'une particule chargée le long d'une suite rectiligne plus ou moins longue de puits de potentiel. Dans toutes ces théories, la particule se déplace sous l'influence du champ extérieur que l'on applique.

- Théorie de Sack (61)

Cet auteur examine le moment $\vec{\mu}_k$ d'une chaîne rigide et rectiligne de n dipôles élémentaires $\vec{m}$; avec $n = 2\nu + 1$ (ν étant un nombre entier). En l'absence d'un champ électrique, toutes les configurations électriques de la chaîne ont la même probabilité : p_o. En présence d'un champ électrique extérieur faible, $\vec{E}$, la probabilité d'observer la configuration k devient :

$$p_k = c^{te} \times e^{k\vec{m}\vec{E}/kT} \simeq p_o\left(1 + \frac{k\vec{m}\vec{E}}{kT}\right)$$

On calcule ensuite p_k pour un champ sinusoïdal. Puis on calcule le moment moyen présenté par une chaîne :

$$\vec{M}_n = \frac{n \sinh \alpha/2 - \cosh \alpha/2 \tanh n\alpha/2}{4 \sinh^3 \alpha/2} \cdot \frac{m^2}{kT} p_o \vec{E}$$

où, τ_o étant le temps de relaxation d'une transition élémentaire, α est donné par : $\cosh\alpha = 1 + j\omega\tau_o$, $\sinh^2 \alpha/2 = j\omega\tau_o/2$. Sack a déterminé $\vec{M}_n$ pour $2 \leqslant n \leqslant 6$. Il montre que la dispersion de la polarisabilité est donnée par une fonction de Debye dont l'amplitude et le temps de relaxation augmentent avec la longueur de la chaîne, seule l'extrémité haute fréquence de la courbe est légèrement modifiée par l'existence de fonctions de Debye surajoutées. Pour $\omega\tau_o \gg 1$, la chaîne se comporte comme une simple juxtaposition de $n - 1$ dipôles.

Pour n très grand on a :

$$\vec{M}_n = \frac{8\vec{m}^2 n^3 p_o \vec{E}_o}{\pi^4 kT}\left(\frac{1}{1+j\omega\tau_n} + \frac{1}{3^4}\frac{1}{1+j\omega\tau_n/9} + \frac{1}{5^4}\frac{1}{1+j\omega\tau_n/25} + \ldots\right)$$

où : $$\tau_n = 2n^2\tau_o/\pi^2 \qquad (32$$

on voit que pour $\omega\tau_n \sim 1$ seul le premier terme de la parenthèse intervient, et, compte tenu de l'orientation au hasard des chaînes, la polarisation électrique de N_n chaînes devient :

$$P = \frac{8m^2 p_o N_n}{3\pi^4 kT} E_l \frac{n^3}{1 + j\omega\tau_n}$$

et, en négligeant les problèmes du champ local :

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{32\, m^2 N_o n^2}{3\pi^3 kT} \cdot \frac{1}{1 + j\omega\tau_n} \qquad (33$$

où $N_o = N_n p_{on}$, est le nombre de particules ou de dipôles élémentaires par unité de volume.

Dans le cas de la polymérisation on retrouve alors bien le résultat, exposé plus haut, $P' = \beta P$ pour la polarisation du polymère. Il convient de remarquer cependant que cette loi

en β sera de moins en moins bien suivie lorsque la chaîne augmentera de longueur car elle deviendra de moins en moins régulière. Pour n très grand on doit tendre vers une loi du type $P' = P^{\nu}$. On pourrait écrire $P' = \beta P$ avec $0 < \nu < 1$ et $\nu = f(\beta)$. Ce modèle s'applique directement au cas du déplacement d'une charge le long de la suite de puits de potentiel, il suffit de remplacer $\vec{m}$ par e.a, produit de la charge par la distance a entre chaque puit.

- Modèles de Schwartz, de Mandel et de Rivail

Schwartz (62), Mandel (63), et Rivail (64) ont développé indépendamment l'un de l'autre une théorie voisine de celle de Sack. Ces modèles reviennent toujours à considérer le déplacement d'une particule chargée dans un champ de potentiel variable auquel on superpose un champ extérieur.

Mandel a calculé la polarisabilité à fréquence nulle. Il obtient la même relation que Sack dans le cas où $n \gg 1$, il suffit pour cela d'identifier son coefficient d'association γ entre un ion compensateur et la chaîne ionisée avec le paramètre p_o de Sack.

L'expression obtenue par Rivail pour la constante diélectrique statique est également la même que celle de Sack à un facteur numérique près ($\frac{1}{54}$ au lieu de $\frac{\pi}{108}$).

Comme Sack, Rivail a précisé l'allure des courbes de dispersion pour n petit. La courbe globale peut être considérée comme la somme de courbes de Debye dont seule la première (correspondant au temps de relaxation τ_n) possède une amplitude importante. Là encore ce modèle conduit à une allure de la courbe de dispersion très voisine de celle d'une relaxation simple, et ne peut donc expliquer nos résultats expérimentaux sans hypothèses supplémentaires.

III.- THEORIE DE LA POLARISATION DE SOLUTIONS DE POLYELECTROLYTES LINEAIRES RIGIDES PAR INJECTION DE TROUS IONIQUES

A.- *LA NOTION DE "TROU IONIQUE" APPLIQUEE AUX POLYELECTROLYTES LINEAIRES*

1.- *Définitions*

Soit un cylindre rigide, immobile, isolant, non polarisable, de rayon R et de longueur A B = $2l \gg R$. Il existe sur ce cylindre N_o sites, régulièrement disposés, immobiles, possédant chacun la charge ze (e = charge de l'électron, z = nombre entier positif).

Supposons ces charges négatives neutralisées par un même nombre d'ions compensateurs positifs : $-zeN_o$.

Introduisons ce cylindre dans la solution aqueuse d'un sel entièrement dissocié. Dans ce qui suit nous appellerons solvant cette solution. Aux fins de simplification, nous supposons que le sel est un électrolyte symétrique, dont le cation est de même nature que les ions compensateurs. Soit c_+ le nombre de cations par unité de volume du solvant; le nombre d'anions par unité de volume est aussi égal à c_+. Nous verrons plus loin que cette égalité peut cependant cesser d'être valable, lorsque l'on considère des phénomènes dynamiques où interviennent les propriétés électriques du solvant. Selon la nature du solvant et celle du cylindre, celui-ci pourra s'ioniser et les ions compensateurs ainsi libérés être complètement indépendants des N_o charges.

En fait, toutes les théories des polyélectrolytes conduisent à admettre l'existence d'une interaction d'origine électrostatique, parfois considérable, entre le cylindre chargé et ses ions compensateurs.

Pour traduire ce phénomène, nous admettrons que $\varphi.N_o$ sites sont entièrement dissociés, et que $(1 - \varphi) N_o$ sites sont complètement neutralisés; φ est donc le coefficient de dissociation du cylindre. Cette définition est uniquement valable pour des "temps d'observation" du cylindre infiniment longs, pour des temps d'observation courts il faut envisager le caractère dynamique de cette dissociation.

2.- *Phénomènes dynamiques*

A un instant donné, sous l'influence de l'agitation thermique par exemple, un des $(1 - \varphi) N_0$ sites pourra se dissocier ; l'ion compensateur correspondant devient alors indiscernable et peut donc se déplacer sous l'influence d'un champ électrique extérieur éventuel, avec les mêmes caractéristiques que les cations du solvant. Ce départ crée au niveau du cylindre une charge négative excédentaire. Le site de cette charge est immobile, puisque fixé au cylindre. Mais par suite d'échanges avec les cations du solvant, la charge ainsi libérée peut se déplacer suivant le même mécanisme qu'un trou positif dans un semi-conducteur. C'est pourquoi nous appellerons une telle charge *un trou ionique* qui, dans notre exemple, est négatif.

Il y aura donc à l'équilibre $N_0 \times \varphi = N_\varphi$ trous négatifs.

Inversement, un cation quelconque provenant du solvant peut venir se recombiner avec un trou.

On peut alors définir une vitesse de formation et une vitesse de recombinaison des trous (pour une concentration $N\varphi$ donnée).

Nous admettrons que la vitesse de formation f d'un trou est indépendant de $N\varphi$, ce qui revient à dire que la probabilité de départ d'un ion compensateur fixé est indépendante du degré d'occupation des sites immédiatement voisins. Ceci sera à priori exact lorsque $\varphi \ll 1$: dans ce cas, les sites voisins sont en moyenne pratiquement toujours occupés. La vitesse de formation sera également indépendante de c_+ : en effet le milieu qui entoure le cylindre étant un liquide, il existe un grand nombre de sites où peut venir se placer un ion compensateur, sans que son énergie soit supérieure à kT en moyenne.

Par contre, la vitesse de recombinaison des trous sera proportionnelle à $N\varphi$ et à la concentration en cations à proximité immédiate du cylindre : c_γ (1). Il n'est pas commode d'expliciter c_γ ; il ne peut y avoir à ce problème de solution générale simple car elle dépend de la nature du cylindre et du solvant. Nous dirons donc que c_γ est le nombre de cations compris dans un volume γ entourant le cylindre. L'importance de ce volume sera donnée par la distance maximum que peut franchir un cation pendant l'intervalle de temps moyen qui sépare deux réactions de recombinaison. On voit que c_γ est une grandeur qui peut varier avec le temps de réaction considéré ou le temps d'observation du phénomène. Dans ce volume se trouvent les cations suivants :

- la fraction de c_+ qui existerait en l'absence du cylindre : c_1
- la fraction des N_φ ions compensateurs dissociés : c_2

On peut raisonnablement simplifier le problème en admettant que $c_1 \gg c_2$ (condition valable à priori si $\varphi \ll 1$). Dans ce cas la vitesse de recombinaison est proportionnelle à $N\varphi$ et non pas à $N\varphi^2$ (si la condition $c_1 \gg c_2$ n'est pas remplie, c_γ est en effet proportionnel à $N\varphi$).

Dans cette hypothèse, les variations de c_γ, pendant le temps d'une réaction de recombinaison, peuvent également être négligées.

On peut écrire qu'à l'équilibre, les vitesses de formation et de recombinaison des trous sont égales :

$$f = r c_\gamma N\varphi \qquad (34$$

(r est un facteur de proportionnalité)

---

(1) En effet un cation arrivera au niveau d'un trou donné d'autant plus souvent que la concentration c_γ est plus élevée ; d'autre part un cation donné aura d'autant plus de chances de rencontrer un trou quelconque que la concentration en trous sera plus élevée.

3.- *Le temps de relaxation du solvant. Les solutions ioniques de type "N" ou de type "P"*

On peut appliquer l'équation de conservation de l'électricité au solvant. Dans un élément de volume homogène, où les interactions électriques avec le polyélectrolyte sont négligeables, cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{\imath} = 0$$

Elle a pour solution :

$$\rho = \rho_o e^{-\frac{\sigma}{\varepsilon} t} \qquad (35$$

ρ_o = densité de charge de l'élément de volume à l'instant t_o
ρ = densité de charge de l'élément de volume à l'instant t
σ = conductivité
ε = constante diélectrique
$\vec{\imath}$ = densité de courant

L'équation 35 permet de définir le *temps de relaxation macroscopique* $\tau_i = \varepsilon / \sigma$ qui est une mesure du temps de vie d'une charge excédentaire introduite dans le milieu.

Pour : un métal, $\tau_i \simeq 10^{-19}$ s
: eau distillée, $\tau_i \simeq 7.10^{-6}$ s (à 20°C)
: eau + NaCl 10^{-3}M, $\tau_i \simeq 5{,}8.10^{-9}$ s

Dans notre cas on voit que, lors du départ d'un ion compensateur d'un site négatif dans le volume γ, cette charge "disparaitra électriquement" dans un temps de l'ordre de 10^{-8} s, ce qui justifie notre hypothèse antérieure de l'indiscernabilité.

L'extension de la notion de temps de relaxation au cas des solutions ioniques entraîne cependant les deux remarques suivantes :

1.- Nous n'avons fait aucune hypothèse sur le signe de la charge qui disparaît. Lorsqu'on en tient compte, il faut alors envisager le "caractère électrique" des solutions ce qui entraîne leur distinction en types N ou P. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

2.- La définition de τ_i implique un milieu homogène, infini, à porteurs de charge sans dimensions ni masse. Elle s'appliquera donc bien au cas des solides à conductivité électronique. Pour les solutions ioniques, on doit admettre que ce temps de relaxation est également le temps de relaxation mécanique de l'ion (sinon la conduction serait de type électronique). Après avoir introduit un certain nombre d'ions de même signe dans un élément de volume d'une solution ionique, le rétablissement de l'équilibre électrique se fera donc en toute rigueur suivant une cinétique où interviendront les propriétés électriques et mécaniques des ions excédentaires. Nous négligerons cependant pour l'instant cette complication qui n'a qu'un effet du second ordre sur la définition du temps de relaxation des trous et sur l'établissement de l'équation de diffusion des trous sur le cylindre (ainsi que le montre la formule 37). Nous appellerons τ_o le temps de relaxation réel d'un ion dans le solvant; on a $\tau_o = \tau_i$, mais cette notation différente indiquera que l'on tient compte alors des caractères électriques et mécaniques de l'ion considéré.

Le temps de relaxation intrinsèque τ_i du solvant que nous venons de définir est une caractéristique globale devant être précisée : nous n'avions jusque là introduit que la densité de charge et la conductivité totale d'un élément de volume. En réalité, lorsque l'on considère la cinétique de la réaction de charges d'un signe donné, on ne doit faire intervenir que la fraction de la conductivité due aux charges de même signe. Il faut alors considérer un temps de relaxation différent de τ_i : *c'est le temps de relaxation effectif* τ_e.

Soit : u_+ et u_- les mobilités respectives du cation et de l'anion.
t_+ et t_- les nombres de transport tels que $t_+ + t_- = 1$

on a : $$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad ; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad ; \quad \frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-}$$

les temps de relaxation τ_- et τ_- sont alors donnés par :

$$\tau_+ = \frac{\varepsilon}{\sigma_+} \quad \text{et} \quad \tau_- = \frac{\varepsilon}{\sigma_-}$$

On peut facilement exprimer σ_+ et σ_-, conductivité due à la mobilité des cations et des anions, en fonction de la conductivité globale σ et des nombres de transport :

$$\sigma_+ = \sigma t_+ \quad \text{et} \quad \sigma_- = \sigma t_-$$

d'où : $$\tau_+ = \frac{\varepsilon}{\sigma t_+} \qquad \tau_- = \frac{\varepsilon}{\sigma t_-}$$

(ε est indépendant de σ)

En utilisant la définition des nombres de transport on retrouve bien :

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_+} + \frac{1}{\tau_-} = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Le temps de relaxation effectif sera donc τ_+ ou τ_- suivant le signe de la charge qui intervient dans la réaction considérée. De plus on note que, à τ_i égal, τ_e *dépendra du rapport de la mobilité du cation et de l'anion.* Cette remarque nous permet alors d'introduire les types de solution ionique suivants :

- Solution électriquement inactive lorsque $\frac{u_+}{u_-} = 1$
- Solution de type N lorsque $\frac{u_+}{u_-} < 1$
- Solution de type P lorsque $\frac{u_+}{u_-} > 1$

4.- Le temps de relaxation d'un trou ionique

En l'absence de toute influence externe, il existe $N\psi$ trous sur la surface du cylindre ; il ne s'agit là que d'une valeur moyenne.

Imaginons maintenant que nous puissions injecter en un point quelconque du cylindre, à l'instant t_o, une quantité supplémentaire de trous : ν_o (le mode d'injection sera précisé plus loin). Cet excès de charges négatives est à l'origine d'un champ électrique qui sera compensé par un apport de charges positives extérieures : $p_o = \nu_o$.

Cet apport ne sera pas instantané mais, par un calcul identique à celui qui a conduit à 35, se fera suivant τ_e le temps de relaxation effectif du solvant que nous venons de voir. A l'instant t l'apport Δp se fera suivant la loi :

$$\Delta p = p\,(1 - e^{-\Delta t/\tau_e}) = \Delta \nu = \nu\,(1 - e^{-\Delta t/\tau_e})$$

Cette relation n'est évidemment valable que si le nombre de trous varie peu pendant τ_e. Le nombre total de trous sera alors à un instant t :

$$N_T = N\psi + \nu$$

Le nombre total de charges positives dans γ au même instant sera :

$$c_T = c_\gamma + \nu\,(1 - e^{-t/\tau_e})$$

A un instant quelconque, la vitesse de disparition des charges excédentaires introduites sera donnée par :

$$\frac{d\nu}{dt} = f - r\,c_T\,N_T$$

On sait que $f = r c_\gamma N_\varphi$; par ailleurs on peut négliger le terme en ν^2 car $\nu. \ll N_\varphi$. Il vient alors :

$$\frac{d\nu}{dt} = -r\nu\,\left[c_\gamma + N_\varphi\,(1 - e^{-t/\tau_e})\right] \qquad (36$$

expression qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d\nu}{dt} = -\frac{\nu}{\tau'_\nu}$$

où τ'_ν *est le temps de relaxation apparent des trous,* donné par

$$\frac{1}{\tau'_\nu} = r\,\left[c_\gamma + N_\varphi\,(1 - e^{-t/\tau_e})\right] \qquad (37$$

Lorsque $t/\tau_e \to \infty$, on trouve :

$$\left.\frac{1}{\tau'_\nu}\right|_{t/\tau_e \to \infty} = \frac{1}{\tau_\nu} = r(c_\gamma + N_\varphi) \qquad -- \qquad (37\text{ bis}$$

Le temps de relaxation apparent des trous peut dépendre de t, non seulement par l'intermédiaire de τ_e, mais aussi par les variations de γ avec le temps d'observation que nous avons évoquées plus haut.

On remarque également que le temps de relaxation réel, τ_ν, est inversement proportionnel à la force ionique, la vitesse de recombinaison étant directement proportionnelle à cette force ionique (qui intervient également sur τ'_ν par l'intermédiaire de τ_i); cette action devient cependant rapidement négligeable pour des solutions de conductivité telle que $\tau_i \ll \tau_\nu$

Nous allons expliciter la définition du caractère électrique des solutions ioniques en l'appliquant à la recombinaison de trous injectés dont la cinétique obéit à la loi 36 :

L'équation 36 peut facilement s'intégrer et se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{r}\,\mathrm{Log}\,\frac{\nu}{\nu_o} = -(c_\gamma + N_\varphi)\,t + N_\varphi \tau_e\,(1 - e^{-t/\tau_e}) \qquad (38$$

Lorsque $t \to 0$, $\quad \frac{d}{dt}\left(-\frac{1}{r}\,\mathrm{Log}\,\frac{\nu}{\nu_o}\right) \to c_\gamma$

$t \to \infty$, $\quad$ " $\quad \to c_\gamma + N_\varphi$

$t = \tau_e$, $\quad$ " $\quad = c_\gamma + N_\varphi\,(1 - \frac{1}{e})$

Imaginons maintenant que nous puissions faire varier le rapport $\frac{u_+}{u_-}$, toutes choses restant égales par ailleurs, entre autres la conductivité globale de la solution, donc τ_i. Nous observerons les variations de cinétique suivantes :

a.- Si $u_+ = u_-$, $\tau_e = 2\tau_i$: il s'agit d'une solution "électriquement inactive". La courbe a de la figure 37 représente l'équation 38, en fonction de t/τ_i.

b.- Si $u_+ \gg u_-$, $\tau_e = \tau_+ = \tau_i$: on a une solution de type P. Comme exemple, on pourrait citer une solution dont l'anion serait un polyélectrolyte chargé négativement, organisé sous forme d'un réseau immobile ; seuls les ions compensateurs, des cations, seraient mobiles. La courbe représentative est la courbe b.

c.- Si $u_+ \ll u_-$, $\tau_e = 0$: la solution est de type N. On peut prendre comme exemple la solution précédente, le polyélectrolyte étant alors chargé positivement. On retrouve alors le cas simple : $\nu = \nu_o e^{-t/\tau\nu}$, représenté par la droite c de pente $c_\gamma + N_\varphi$.

Ces trois courbes délimitent deux zones, les zones P et N. Ainsi, à un instant donné, la réaction de recombinaison sera plus ou moins avancée suivant que la courbe représentative de la réaction se trouve dans la zone P ou N. Lorsque le temps d'observation est très supérieur à τ_i, les différences sont négligeables.

Il est cependant intéressant de noter que la variation de c_γ avec le temps ne peut que favoriser les manifestations du caractère électrique de la solution.

De même, pour des temps inférieurs à τ_i, les différences peuvent devenir considérables : elles sont alors mesurées par le rapport $\frac{N_\varphi}{c_\gamma}$ (1). Il est difficile d'évaluer l'importance de ce terme car c_γ dépend de la répartition des ions au voisinage du cylindre (atmosphère ionique) et de leur longueur de diffusion dans le solvant. L'effet de la nature électrique du solvant ne peut cependant qu'être augmenté par ce facteur car c_γ diminue avec t.

L'influence du caractère électrique des solutions s'inverse pour une réaction de recombinaison de trous positifs sur un polyélectrolyte négatif.

Pour un polyampholyte, son influence est négligeable si les temps de relaxation des trous négatifs et positifs sont égaux et la distance moyenne entre ces deux types de sites petite devant la longueur de diffusion des ions du solvant.

Le mécanisme d'injection de trous sur un polyélectrolyte chargé n'est pas indispensable pour introduire les définitions ci-dessus. Elles peuvent en effet s'appliquer directement à toute réaction en solution ionique, au cours de laquelle il y a rupture d'un équilibre ionique initial : la chaîne des réactions qui interviendront ensuite dépendra de la vitesse à laquelle se rétablira la neutralité électrique locale, vitesse précisément déterminée par le temps de relaxation effectif du solvant. Un cas particulièrement net est celui des équilibres acide-base :

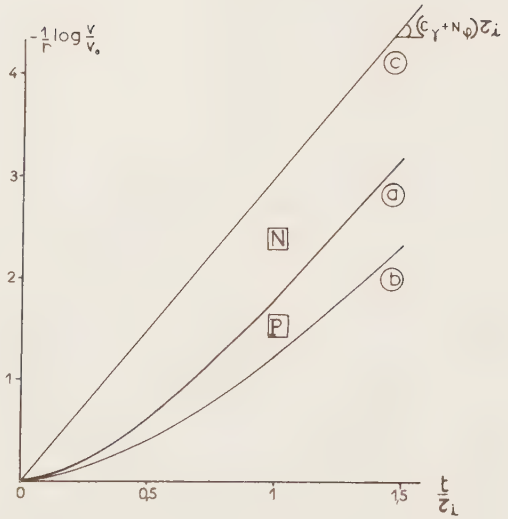
---

(1) *Plaçons nous au temps* $t = \tau_e$. *La quantité* $Y = -\frac{1}{2} Log \frac{\nu}{\nu_o}$ *est diminuée de :*

$$\Delta Y = -N_\varphi \left(1 - \frac{1}{e}\right) \tau_e \quad ; \quad d'où \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{1 - 1/e}{\frac{c_\gamma}{N_\varphi} + 1}$$

Si $c_\gamma \gg N_\varphi$. $\frac{\Delta Y}{Y} = 0$. *Si* $c_\gamma \ll N_\varphi$. $\frac{\Delta Y}{Y} = 1 - \frac{1}{e}$

$\frac{\Delta Y}{Y}$ *dépend donc directement du rapport* $\frac{c_\gamma}{N_\varphi}$

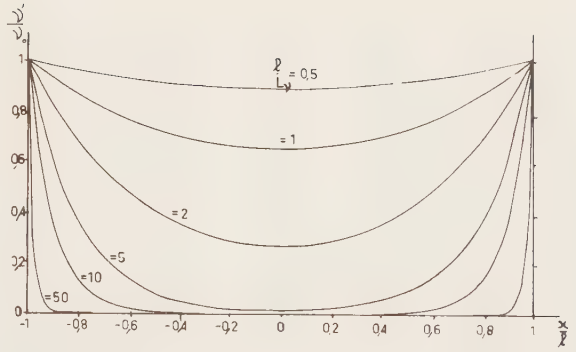


37 - Cinétique de recombinaison des trous négatifs (équation 37) en fonction de la variable réduite $\frac{t}{\tau_i}$. Courbes paramètrées en fonction du rapport de la mobilité des espèces ioniques (cas d'une solution d'un ion mono-monovalent).

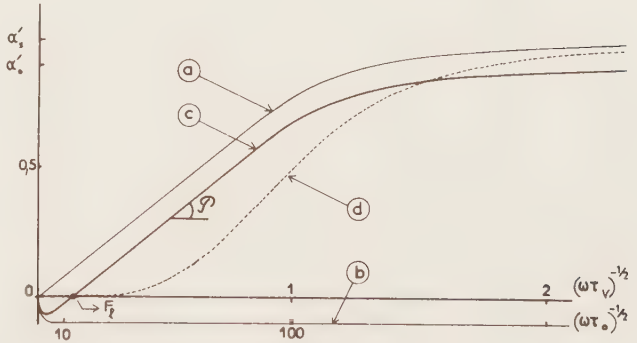
a : $\frac{u_+}{u_-} = 1$

b : $\frac{u_+}{u_-} = +\infty$

c : $\frac{u_+}{u_-} = 0$



38 - Distribution des trous le long du cylindre dans le cas de l'injection continue aux deux extrémités (eq. 45).
Courbes paramètrées en fonction du rapport $\frac{\ell}{L_\nu}$.



39 - Dispersion en fréquence de la polarisabilité :

a) : d'un cylindre isolé (cf eq. 54).
b) : du solvant.
c) : d'un cylindre et du solvant avec
$\tau_o = 10^{-4}\,\tau_\nu$
$L_o = 10^{-1}\,L_\nu$
(cf eq. 58)
d) : représentation d'une courbe de dispersion classique (type Debye).

en effet le rapport $\frac{\text{mobilité } H^+ \text{ ou } OH^-}{\text{mobilité } R^- \text{ ou } R'^+}$ est toujours très différent de 1 et on doit alors observer (à force ionique et dissociation égales) les effets particuliers du caractère électrique des solutions ioniques.

Un autre cas où l'effet du caractère électrique de la solution doit se manifester est celui des réactions ioniques au sein des réseaux, gels, ou membranes de polymères chargés. Il doit également être observé lorsqu'on ajoute un polymère chargé dont le P.M. est beaucoup plus grand que celui des molécules intervenant au cours d'une réaction où le caractère ionique est important : *la considération du caractère électrique de la solution permet alors de prévoir, dans certains cas, l'exaltation ou l'inhibition d'une réaction de type ionique, lorsqu'on ajoute un polymère chargé n'ayant par ailleurs aucune action chimique.*

B.- *ETABLISSEMENT ET RESOLUTION DE L'EQUATION DE DIFFUSION DES TROUS LE LONG DU POLYELECTROLYTE*

1.- *Etablissement de l'équation générale*

Jusqu'à maintenant nous n'avons considéré que l'injection instantanée d'une petite quantité en excès de trous : ν_o, grâce à laquelle on a pu définir le temps de relaxation des trous.

Supposons maintenant que l'on puisse injecter des trous à un débit constant, en un point quelconque du cylindre. Ecrivons, en un autre point d'abscisse x, que le nombre de trous qui arrivent par unité de temps égale le nombre de trous qui partent :

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = -\left(\frac{\nu}{\tau'_\nu} + \frac{1}{ze}\frac{\partial J}{\partial x}\right) \qquad (39$$

$-\frac{\nu}{\tau'_\nu}$ représente la perte des trous par recombinaison et

$-\frac{1}{ze}\frac{\partial J}{\partial x}$ le nombre de trous qui s'éloignent selon l'axe du cylindre du point d'abscisse x. En effet, la charge des trous est ze et J représente le courant électrique en x créé par le mouvement des trous qui peut être dû à la présence de forces électriques ou de forces de diffusion.

Le premier type de déplacement interviendra lorsqu'on appliquera un champ électrique macroscopique : E, le courant sera alors : $ze\nu\mu_\nu E$ (μ_ν = mobilité électrique des trous).

Le deuxième type se produira à chaque fois qu'existe un gradient de concentration : $\frac{\partial \nu}{\partial x}$; les trous suivent alors la loi de diffusion et le courant électrique correspondant sera $-Ze\, D_\nu \frac{\partial \nu}{\partial x}$ (où D_ν est le coefficient de diffusion des trous).

Le courant total sera :

$$J = \nu ze\mu_\nu E - zeD_\nu \frac{\partial \nu}{\partial x}$$

L'expression 39 devient alors :

$$-\frac{\partial \nu}{\partial t} = \frac{\nu}{\tau'_\nu} + \mu_\nu E\frac{\partial \nu}{\partial x} + \mu_\nu \nu \frac{\partial E}{\partial x} - D_\nu \frac{\partial 2\nu}{\partial x^2} \qquad (40$$

Ceci est l'équation générale de la diffusion des trous à la surface du cylindre. Nous rappelons que τ'_ν est une fonction de τ_e et de t. Nous admettrons cependant par la suite que τ'_ν est pratiquement indépendant de t pendant les temps d'observation que nous utiliserons :

$$\tau'_\nu \simeq \tau_\nu \quad , \quad si\ t \gg \tau_e$$

2.- *Etablissement de l'équation simplifiée*

En l'absence d'un champ électrique macroscopique, et lorsque le régime stationnaire est atteint, 40 peut s'écrire :

$$\frac{\partial 2\nu}{\partial x2} = \frac{\nu}{L_\nu^2} \qquad (41$$

expression dans laquelle $L_\nu^2 = D_\nu \tau_\nu$; L_ν a la dimension d'une longueur, c'est la *longueur de diffusion des trous.*

En présence d'un champ électrique macroscopique, il convient d'étudier les conditions dans lesquelles on peut négliger son influence.

Il faut donc examiner l'importance du terme $\mu_\nu E\nu$ devant $D\nu \frac{\partial \nu}{\partial x}$

- Si $\mu_\nu E\nu \gg D\nu \frac{\partial \nu}{\partial x}$, les trous se déplacent sous l'influence du champ électrique : il faut alors appliquer une des théories de la conductivité en surface que nous avons analysées dans le chapitre précédent. L'adoption d'une telle théorie conduit cependant à une courbe de dispersion de ε' du type Debye.

- Si $\mu_\nu E\nu \ll D\nu \frac{\partial \nu}{\partial x}$, le déplacement des trous est uniquement soumis aux lois de diffusion, on peut négliger l'influence du champ électrique, c'est le cas que nous allons étudier.

La relation de Nernst - Einstein, $\frac{D\nu}{kT} = \frac{\mu\nu}{eE}$, permet alors d'écrire :

$$\frac{Ee}{kT}\nu \ll -\frac{\partial \nu}{\partial x} \qquad (42$$

Lorsque l'inégalité 42 est vérifiée, et compte tenu de la définition de la longueur de diffusion, on peut simplifier 40 qui devient alors :

$$\nu + \tau_\nu \frac{\partial \nu}{\partial t} - L_\nu^2 \frac{\partial 2\nu}{\partial x2} = 0 \qquad (43$$

Ceci est l'équation que nous allons appliquer au problème de la polarisation d'un polyélectrolyte linéaire, polarisation dont la dispersion en fréquence ne suit pas une loi du type :

$$P(\omega) = P_o \frac{1}{1 + j\omega\tau}$$

On remarque que cette équation est de la même forme que celle qui régit la transmission de la chaleur le long d'une longue barre avec pertes latérales.

3.- *Résolution de l'équation simplifiée dans le cas de l'injection continue*

Nous allons envisager les solutions de l'équation 43 appliquée au cas du cylindre de longueur 2 l, d'extrémités A et B d'abscisse $-l$ et $+l$ et où $\frac{\partial \nu}{\partial t} = 0$. Les solutions varieront suivant les conditions aux limites que nous adopterons.

a) $\nu = \nu_o$ pour $x = -\ell$
$\nu = 0$ pour $x = +\infty$

On trouve le cas simple : $\nu = \nu_{oe}^{(-x+l)/L_\nu}$

b) $\nu = \nu_o$ pour $x = -\ell$
$\nu = k\nu_o$ pour $x = +\ell$

La solution de 43 est de la forme :

$$\nu = K_1 e^{+x/L_\nu} + K_2 e^{-x/L_\nu}$$

On détermine facilement K_1 et K_2 d'après les conditions aux limites et il vient :

$$\nu = \frac{\nu_o}{\sinh 2\frac{l}{L_\nu}} \left[\sinh\left(\frac{l-x}{L_\nu}\right) + k \sinh\left(\frac{l+x}{L_\nu}\right) \right] \qquad (44$$

Pour k = 0, 44 devient :

$$\nu = \nu_o \frac{\sinh\left(\frac{l-x}{L_\nu}\right)}{\sinh 2\left(\frac{l}{L_\nu}\right)}$$

Pour k = +1, (injection continue aux deux extrémités), 44 prend la forme :

$$\nu = \nu_o \frac{\cosh\left(\frac{x}{L_\nu}\right)}{\cosh\left(\frac{l}{L_\nu}\right)} \qquad (45$$

Il s'agit là de l'équation classique de la chaînette.

La figure 38 représente les variations de $\frac{\nu}{\nu_o}$ en fonction de $\frac{x}{l}$ pour différentes valeurs du rapport $\frac{l}{L_\nu}$. Au centre du cylindre (x = 0) la concentration en trous est :

$$\nu_{(x=0)} = \nu_o \operatorname{sech}\left(\frac{l}{L_\nu}\right)$$

Pour $l > L_\nu$, $\nu_{(x=0)} \simeq 2\nu_{oe}^{-l/L_\nu}$: la concentration en trous est très faible, les deux zones de diffusion sont indépendantes l'une de l'autre. On est alors en droit de remplacer l'étude du cylindre fini par celui du cylindre semi-infini, conclusion qui s'applique à fortiori lorsque l'injection au niveau des deux extrémités ne se fait plus simultanément mais alternativement.

Pour k = -1 (injection de trous positifs à une extrémité et injection du même nombre de trous négatifs à l'autre, ou bien injection à une extrémité et extraction du même nombre de trous à l'autre extrémité), 44 se simplifie et devient :

$$\nu = -\nu_o \frac{\sinh(x/L_\nu)}{\sinh(l/L_\nu)} = f\left(\frac{x}{L_\nu}\right) \qquad (46$$

4.- Résolution dans le cas de l'injection sinusoïdale

On ne peut plus alors négliger $\frac{\partial \nu}{\partial t}$ dans 43 qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2} - \frac{\nu}{L_\nu^2} - \frac{\tau_\nu}{L_\nu^2} \frac{\partial \nu}{\partial t} = 0$$

La solution sinusoïdale de cette équation doit être du type :

$$v(x,t) = \overline{v}(x)\, e^{j\omega t}$$

$\overline{v}$ doit donc satisfaire à l'équation :

$$\frac{\delta^2 \overline{v}}{\delta x^2} - \frac{1 + j\omega\tau_v}{L_v^2}\,\overline{v} = 0$$

expression dans laquelle $\overline{v}$ dépend de x et de t.

Posons les conditions aux limites : $\overline{v} = v_o \sin \omega t$ pour $x = -l$
$\overline{v} = v_o \sin(\omega t + \pi)$ pour $x = +l$

Par analogie avec 46, la solution de l'équation précédente sera :

$$v(x,t) = v_o \sin \omega t \; \frac{\sinh\left[-\frac{x}{L_v}(1 + j\omega\tau_v)^{1/2}\right]}{\sinh\left[\frac{l}{L_v}(1 + j\omega\tau_v)^{1/2}\right]}$$

ou
$$v(x,t) = -v_o \sin \omega t \; \frac{\sinh \frac{x}{L_v}(a + jb)}{\sinh \frac{l}{L_v}(a + jb)} \qquad (47$$

expression dans laquelle a et b sont donnés par :

$$a = \left[\frac{1 + (1 + \omega^2\tau_v^2)^{1/2}}{2}\right]^{1/2}$$

$$b = \left[\frac{-1 + (1 + \omega^2\tau_v^2)^{1/2}}{2}\right]^{1/2} \qquad (48$$

C.- *CALCUL DE LA POLARISABILITE DU POLYELECTROLYTE*

1.- *Le mécanisme d'injection des trous - Cas particulier de l'injection par un champ électrique*

On peut imaginer de nombreux processus pour extraire des charges du cylindre. Dans le problème qui nous intéresse, nous allons examiner en détail le cas particulier de l'injection par un champ électrique extérieur, cas appliqué aux polyélectrolytes linéaires rigides.

Nous avons admis que la fraction φ des ions compensateurs était entièrement dissociée et $1 - \varphi$ complètement fixée sur les sites négatifs du cylindre. D'après l'équation de Poisson, la densité de charges superficielles $ze \times N\varphi$ est à l'origine d'un potentiel. Soit ψ_o le potentiel entre la surface du cylindre et l'infini. Considérons le potentiel entre un point à une distance r de la surface du cylindre et cette surface. On peut alors définir la distance r_o pour laquelle la différence entre $\psi(r)$ et ψ_o est négligeable.

Les auteurs calculent la répartition des ions compensateurs autour d'un polyélectrolyte linéaire au moyen de l'équation de Poisson-Boltzmann. On introduit ainsi un potentiel et une énergie électrostatique. Nous n'entrerons pas dans le détail de ces théories, nous dirons simplement qu'un cation fixé devra franchir une barrière de potentiel de hauteur ψ_o et de longueur r_o pour pouvoir quitter un site négatif. Ceci est une façon simplifiée de considérer le problème mais suffisante pour la compréhension de la suite de l'exposé.

Soit donc un élément de surface ΔS du cylindre.

D'après Boltzmann, le nombre d'ions compensateurs fixés ΔN_ψ qui peuvent franchir ψ_o est donné par :

$$\Delta N_\psi = \Delta N e^{-ze\psi_o / kT} \qquad (49$$

où ΔN est le nombre de sites négatifs existant sur ΔS. Le coefficient de dissociation de l'élément de surfaces ΔS peut alors se mettre sous la forme :

$$\varphi_{\Delta S} = e^{-ze\psi_o / kT}$$

Pour un polyélectrolyte en équilibre, il suffit de tenir compte des mouvements ioniques normaux à la surface ; les composantes tangentielles s'annulent en effet (sinon le polyélectrolyte ne serait pas en équilibre).

Lorsqu'on applique un champ électrique E perpendiculaire à ΔS, ψ_o sera donc augmenté ou diminué suivant le sens de E, ce qui permet d'écrire :

$$\varphi_{\Delta S} = e^{-ze(\psi_o + Er_o)/kT} = \varphi_o e^{-zeEr_o/kT}$$

En général la relation $r_o ze E \ll kT$ est vérifiée ; à titre d'exemple, pour $E = 1$ volt.cm^{-1}, $r_o = 10$ Å, $z = 1$ et $T = 300°K$, il vient :

$$\frac{r_o ze\, E}{kT} = \frac{16}{4,1} \cdot 10^{-6}$$

On est alors en droit d'écrire :

$$\varphi_{\Delta S} = \varphi_o \left(1 - \frac{r_o ze}{kT} E\right)$$

et les variations de $\varphi_{\Delta S}$ avec E sont données par :

$$d\left(\varphi_{\Delta S}\right) = - \varphi_o \frac{r_o ze}{kT} dE$$

Le nombre de charges qui peuvent franchir ψ_o sous l'influence d'un champ électrique extérieur, peut s'écrire :

$$d\left(\Delta N_\psi\right) = -\Delta N \cdot \varphi_o \cdot \frac{r_o ze}{kT} dE \qquad (50$$

nombre correspondant au nombre de trous négatifs injectés par un champ électrique. Cette relation n'est valable que pour un élément ΔS normal au champ électrique. Il nous faut maintenant examiner l'importance de la surface d'un polyélectrolyte à laquelle s'applique la relation 50.

2.- La surface d'injection

Soit un solide allongé, de centre O, obtenu par révolution autour de Ox d'une courbe $r = \Phi(x)$, symétrique par rapport à Oy, avec $\Phi(0) = R$ et $\Phi(\pm l) = 0$. Ce solide est placé dans un champ électrique E, dirigé selon Ox. Seule la composante de E normale à un élément de surface intervient pour l'injection de trous.

En un point d'abscisse x passe un cercle, perpendiculaire à Ox; la surface de ce cercle est la projection de tous les éléments de surface du solide.

La surface d'injection serait alors le maître-couple du solide : πR^2. Ce raisonnement est cependant incomplet car il faut tenir compte de la recombinaison des trous.

En un point d'abscisse x, le maître couple est $S_{i,x} = \pi \Phi^2(x)$.

Si x augmente de dx, S_i augmente de $dS_i = 2\pi\Phi_{(x)} \cdot \Phi'(x)dx$.

La probabilité de recombinaison des trous va également augmenter car la surface d'échange S_r avec le solvant va augmenter suivant la formule :

$$d S_r = 2\pi\Phi_{(x)} \sqrt{1 + \Phi'^2_{(x)}} \cdot dx$$

La surface réelle d'injection sera alors donnée par :

$$S = 2\pi \int_{-l}^{o} \Phi_{(x)} \Phi'(x) (1 - \sqrt{1 + \Phi'^2_{(x)}}) dx$$

Cette intégrale n'est pas facile à calculer d'une façon générale. On pourrait alors définir arbitrairement une surface S_o qui serait celle du cercle normal à Ox, d'abscisse x_o telle que $|\Phi'(x)| = 1$. Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution on trouverait :

$$S_o = \pi b^2 (1 - \sqrt{\frac{p}{p+1}})$$

où a est le grand axe, b le petit axe et $p = \frac{a}{b}$

En réalité, il semble très difficile de calculer à priori la surface d'injection et de l'appliquer à la résolution de l'équation 43 ainsi qu'au calcul ultérieur de la polarisabilité, parce qu'elle est fonction de x.

Cependant, dans le cas qui nous intéresse, celui des particules très allongées, nous admettrons que la surface d'injection est localisée au niveau des extrémités et est égale au maître couple du solide.

Cette approximation s'appliquera d'autant mieux que la forme du solide sera plus proche de celle d'un cylindre et que sa longueur sera grande devant la longueur de diffusion des trous.

Lorsque la particule, bien qu'allongée, est de forme irrégulière il y aura augmentation de la surface d'injection; il ne sera pas possible alors de prévoir théoriquement la surface réelle. Par ailleurs, nous avons vu que r_o était une grandeur difficile à définir. Aussi nous semble-t-il préférable d'introduire un coefficient d'injection K, coefficient certes empirique, mais que l'on peut envisager de remplacer par un coefficient expérimental comme nous le suggérons plus loin.

La quantité de trous ν_o injectés par un champ électrique E_o sera donc donnée par :

$$\nu_o = N_o \varphi E_o \frac{ze}{kT} K\pi R^2 \qquad (51$$

où K est une constante qui ne dépend que de la forme de la molécule et de son potentiel électrostatique.

Lorsqu'il s'agira d'un champ électrique sinusoïdal $E = E_o \sin\omega t$, on écrira :

$$\nu(t) = \nu_o \sin \omega t$$

3.- *Calcul du moment électrique du cylindre isolé*

Nous allons calculer le moment électrique d'un cylindre sur la surface duquel existe une distribution de trous obéissant à 43. La solution de 43, dans le cas d'une injection sinusoïdale, est l'équation 47 ; elle donne la répartition des trous en fonction du temps et de la distance : $\nu(t, \frac{x}{L\nu})$.

Cette équation est symétrique par rapport à x = 0, le moment du cylindre sera donc le double du moment du demi cylindre 0, *l*.

Le moment en un point d'abscisse x est donné par :

$$\mu(x,t) = ze\nu(x,t) \cdot x$$

Le moment total sera donc :

$$M(t) = -2ze\ \nu_o\ L\nu \int_0^{l/L\nu} f(\frac{x}{L\nu}) \cdot \frac{x}{L\nu} \cdot d(\frac{x}{L\nu})$$

où $f(\frac{x}{L\nu})$ est donné par :

$$f(\frac{x}{L\nu}) = \frac{\sinh \frac{x}{L\nu}(a+jb)}{\sinh \frac{l}{L\nu}(a+jb)}$$

Posons : $-2ze\ \nu_o L\nu = C$, $\frac{x}{L\nu} = u$, $(a+jb) = \beta$ et $\frac{l}{L\nu} = \lambda$

L'expression du moment total est alors :

$$M(t) = C \int_0^{\lambda} u \cdot \frac{\sinh \beta u}{\sinh \beta\lambda} du$$

ou, après un changement de variable et une intégration par partie :

$$M(t) = C \frac{\lambda}{\beta} (\coth \beta\lambda - \frac{1}{\beta\lambda})$$

ou $$M(t) = C \frac{\lambda}{\beta} \mathcal{L}(\beta\lambda) \qquad (52$$

Dans cette équation, $\mathcal{L}(\beta\lambda)$ est la fonction de Langevin d'argument complexe $\beta\lambda$. $M(t)$ est donc une quantité complexe que nous allons séparer en parties réelle et imaginaire. On calcule tout d'abord :

$$\operatorname{cotgh}(x + jy) = \frac{\sinh 2x - j \sin 2y}{\cosh 2x - \cos 2x}$$

Il vient alors pour $M(t) = M^*$ (53....

$$M^* = \frac{C}{a^2+b^2}\left[a\left(\frac{\sinh 2a\lambda - b \sin 2b\lambda}{\cosh 2a\lambda - \cos 2a\lambda} - \frac{1}{a\lambda(a^2+b^2)}\right) - j\left(\frac{b \sinh 2a\lambda + a \sin 2b\lambda}{\cosh 2a\lambda + \cos 2a\lambda} - \frac{2ab}{\lambda(a^2+b^2)}\right)\right]$$

M est donc de la forme : $M^* = \frac{C\lambda}{a^2 + b^2} \left[A - jB \right]$

Cette équation est générale. Dans le cas où nous nous sommes placés, $l \gg L_\nu$, elle se simplifie beaucoup car on peut négliger les termes circulaires devant les termes hyperboliques et, comme β est toujours $\geqslant 1$, $\mathcal{L}(\beta\lambda)$, dans 52 est égal à 1. On pourra alors écrire :

$$M^* = C\,\lambda\,(\frac{1}{a + jb}) = -2ze\,\nu_o\,l\,(\frac{1}{a + jb}) \qquad (54$$

Cette relation pourra également être utilisée, bien que la condition $l \gg L_\nu$ ne soit pas remplie, si ω est suffisamment grand pour que l'on ait $\beta\lambda \gg 1$.

4.- La polarisabilité globale du cylindre en solution

Le moment "macroscopique" sera différent de celui prévu par la relation 54, car il faut tenir compte du moment induit dans le solvant, origine d'une "polarisation ionique". En effet, à chaque trou injecté à une extrêmité du cylindre, correspond une charge positive excédentaire dans le solvant, à proximité immédiate de l'extrémité du cylindre. Cet excédent de charges va disparaître par un mécanisme de diffusion-neutralisation comparable à celui des trous sur le cylindre. On conçoit alors qu'il puisse exister un moment induit, de sens contraire à celui du cylindre, dont la grandeur dépende des caractéristiques électriques du solvant. Nous n'avons pas entrepris le calcul rigoureux de ce moment car les données qui interviennent sont nombreuses et difficiles à évaluer. Mais le moment du solvant M_o dépendra, en tout état de cause, de la mobilité et du temps de vie des ions dans le solvant, caractérisant une longueur de diffusion L_o. Nous admettrons que le moment induit du solvant n'est, à fréquence nulle, qu'une fraction du moment du cylindre, fraction donnée par le rapport $\frac{L_o}{L_\nu}$.

Dans le cas d'une injection sinusoïdale, M_o sera alors donné par :

$$M_o^* = -2ze\,\nu_o l\,\frac{1}{a_o + jb_o}\,\frac{L_o}{L_\nu} \qquad (55$$

où a_o et b_o sont les grandeurs caractéristiques du solvant. Le moment résultant du cylindre en solution sera alors :

$$M_R^* = M^* - M_o^* = 2ze\,\nu_o l\left(\frac{1}{a + jb} - \frac{1}{a_o + jb_o}\,\frac{L_o}{L_\nu}\right) \qquad (56$$

Lorsque $L_o = L_\nu$, $M_R = 0$ pour $\omega = 0$: on ne pourra mettre en évidence la polarisation statique du cylindre que lorsque les longueurs de diffusion des trous et des ions seront différentes.

Lorsque $L_o \ll L_\nu$, on pourra négliger l'influence de la "polarisation ionique" du solvant.

Bien que la loi 55 soit arbitraire, nous pensons qu'elle est suffisante pour rendre compte de la cinétique de la "polarisation ionique" du solvant, polarisation qui n'est introduite que comme correction, faible à priori devant celle du cylindre. Nous rappelons que nous nous sommes placés au départ dans l'approximation $L_\nu \ll l$, ce qui entraîne à fortiori $L_o \ll l$.

Séparons alors M_R^* en parties réelle et imaginaire :

$$M_R^* = 2ze\,\nu_o l\left[\frac{a}{a^2+b^2} - \frac{a_o}{a_o^2+b_o^2}\,\frac{L_o}{L_\nu} - j\,(\frac{b}{a^2+b^2} - \frac{b_o}{a_o^2+b_o^2}\,\frac{L_o}{L_\nu})\right] \qquad (57$$

La polarisabilité du cylindre dans le solvant est :

$$\alpha^* = \frac{M^*}{E} = \alpha' - j\alpha''$$

Nous allons discuter α' qui est la partie de α^* à l'origine de $\Delta\varepsilon'$.

En tenant compte des définitions de l'injection électrique (51), on peut écrire :

$$\alpha' = \frac{2z^2e^2}{kT} K N_o \varphi l \left(\frac{a}{a^2 + b^2} - \frac{a_o}{a_o^2+b_o^2} \frac{L_o}{L_\nu} \right) \qquad (58$$

$$\text{ou : } \alpha' = \alpha'_s \cdot F(\omega) \qquad \text{avec } \alpha'_s = \frac{2z^2e^2}{kT} KN_o\varphi l \pi R^2$$

$$\text{ou : } \alpha'_s = \frac{z^2e^2}{kT} KN_o\varphi v \qquad (58 \text{ bis}$$

(v = volume du cylindre)

Pour $\omega \to 0$, a et $a_o \to 1$, b et $b_o \to 0$

d'où : $$F_{(\omega=0)} = 1 - \frac{L_o}{L_\nu}$$

et : $$\alpha'_o = \alpha'_s \left(1 - \frac{L_o}{L_\nu}\right) \qquad (59$$

Dans cette expression, α'_s représente la polarisabilité idéale du cylindre en l'absence de tout effet dû au solvant, $\alpha'_s \frac{L_o}{L_\nu}$ est la polarisabilité due au solvant et α'_o la polarisabilité effective du cylindre dans le solvant.

On voit donc par cette formule que la nature du solvant intervient directement dans la polarisabilité macroscopique.
Si $L_o \ll L_\nu$ cette influence est négligeable, si $L_o = L_\nu$, la polarisabilité à fréquence nulle est nulle, si $L_o > L_\nu$ le moment est négatif ce qui signifie que la polarisabilité due au solvant est supérieure à celle due au cylindre. On rappelle que L_ν et L_o sont respectivement égales à $(D_\nu \tau_\nu)^{1/2}$ et $(D_o \tau_o)^{1/2}$: on remarque ainsi que, toutes choses restant égales par ailleurs, *la polarisabilité à fréquence nulle dépend directement du temps de relaxation du solvant, donc de son caractère électrique.*

Etudions à présent le cas où $L_\nu \gg L_o$ et $\tau_\nu \gg \tau_o$.

Lorsque $\omega > 0$, deux cas peuvent se présenter suivant que $\omega \gg \frac{1}{\tau_o}$ ou $\frac{1}{\tau_\nu} < \omega < \frac{1}{\tau_o}$.

- Premier cas, $\omega \gg \frac{1}{\tau_o}$:

$$a_o = b_o = \frac{\omega\tau_o}{2} \qquad \text{et, à fortiori, } a = b = \frac{\omega\tau_\nu}{2}$$

d'où : $$\alpha'_{(\omega\tau_o \gg 1)} = \frac{\alpha'_s}{\sqrt{2\omega\tau_\nu}} \left[1 - \sqrt{\frac{D_o}{D_\nu}} \right] \qquad (60$$

La polarisabilité va donc diminuer avec la fréquence en suivant une loi de type $Cte \times F^{-1/2}$.

- Deuxième cas $\frac{1}{\tau_v} < \omega < \frac{1}{\tau_o}$:

On peut alors écrire $b_o \simeq 0$ et $a_o \simeq 1$ et il vient pour α' :

$$\alpha' = \alpha'_s \left(\frac{a}{a^2 + b^2} - \frac{L_o}{L_v} \right)$$

Cette formule peut encore se simplifier, car dans cette région de ω : $a \simeq b \simeq \sqrt{\frac{\omega \tau_v}{2}}$; on écrit donc :

$$\alpha' = \alpha'_s \left(\frac{1}{\sqrt{2\omega\tau_v}} - \frac{L_o}{L_v} \right) \qquad (61$$

D.- CALCUL DE L'INCREMENT DIELECTRIQUE

1.- *Etablissement de la formule pratique de l'incrément diélectrique*

L'expression 58 donne la polarisabilité d'un cylindre immobile ayant la même orientation que le champ électrique. Lorsque la solution contient un très grand nombre de cylindres, on peut utiliser la relation $\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} \alpha_{ii}$ que nous avons vue plus haut (p. 51); en effet, le modèle adopté entraîne bien la relation $\alpha_{ii} \gg \alpha_{jj}, \alpha_{kk}$.

Cette façon de raisonner est correcte pour une polarisabilité par induction "classique", c'est-à-dire lorsque les temps d'établissement et de disparition de la polarisation sont négligeables devant le temps de rotation-diffusion de la molécule τ_R. Dans le cas contraire, on doit s'attendre à des effets particuliers que nous allons analyser qualitativement. On peut considérer l'ensemble des cylindres comme des rotateurs autour de leur centre O (rotation de la longueur). La vitesse angulaire des cylindres est mesurée par leur constante de rotation-diffusion. Il existe une distribution de ces vitesses (de type Maxwell-Boltzmann). Considérons une de ces molécules placée dans un champ électrique continu, situé dans le plan de rotation. Cette rotation de vitesse angulaire $\bar{\omega}$ transformera l'injection continue en une injection sinusoïdale. On retrouve alors le cas étudié précédemment. On ne pourra donc déterminer $\langle \alpha_s \rangle$ que si $\tau_v \ll \tau_R$.

Si $\tau_v > \tau_R$ on mesurera, toujours à champ constant, seulement une fraction de $\langle \alpha \rangle_s$, fraction donnée par une loi du type $\frac{1}{a + jb}$.

On conçoit alors que la polarisation électrique puisse présenter un phénomène de relaxation dont le temps sera déterminé par celui de la diffusion de rotation de la molécule, sans que cette molécule ne soit orientée (même très faiblement) par le champ électrique.

Avant de pouvoir appliquer la relation 58 il convient également d'examiner l'importance du facteur $g = \frac{E \text{ local}}{E \text{ macroscopique}}$.

Nous pouvons négliger l'influence du champ de cavité et de réaction car il s'agit de cylindres très allongés. D'autre part nous ne devons pas tenir compte des interactions électriques avec les molécules voisines (comme dans les théories de type Kirkwood); en effet nous avons déjà incorporé ce type d'interaction dans le calcul du temps de relaxation d'un trou, par l'intermédiaire du temps de relaxation du solvant. Au niveau d'une extrémité, le champ dû au moment du cylindre est annulé par la "polarisation ionique" du solvant. Il convient toutefois de remarquer que cette compensation disparaît vers les fréquences élevées. Ainsi

se manifeste de façon évidente la dépendance de g avec le temps d'observation d'un phénomène diélectrique. Cette dépendance se traduit ici par une diminution de l'injection. Nous négligerons, dans cette étude, l'effet de champ local qui peut n'intervenir que dans la gamme de fréquence où la précision est la moins bonne. Nous écrirons donc g = 1, égalité valable en toute rigueur pour les fréquences éloignées de celles correspondant au temps de relaxation du solvant.

Compte tenu du choix des unités (α est mesurée en ml), la polarisation de N cylindres contenus dans l'unité de volume de la solution est donc :

$$\bar{\mathcal{P}} = N \frac{4}{3} \pi \alpha_i$$

On peut confondre $\bar{\mathcal{P}}$ et $\Delta\varepsilon'$ pour les solutions diluées. N est relié à la concentration molaire /1 : C, ou en g/1 : c, par les relations : $N = \frac{\mathcal{N}c}{1000\ M} = \frac{\mathcal{N}C}{1000}$ ($\mathcal{N}$ = nombre d'Avogadro)

La formule pratique sera donc la suivante :

$$\Delta\varepsilon' = \frac{4}{3} \pi \frac{\mathcal{N}c}{1000\ M} \alpha' = \frac{4}{3} \pi \frac{\mathcal{N}C}{1000} \alpha' \qquad (62$$

En raison de l'introduction d'un paramètre empirique d'injection K, nous ne pouvons pas calculer la valeur de α en fonction de paramètres moléculaires connus. C'est pourquoi notre comparaison entre la théorie et l'expérience ne portera que sur la dispersion en fréquence. On peut cependant envisager d'éliminer K des expériences fondamentalement différentes. On pourrait, par exemple, essayer d'appliquer la théorie d'injection au cas de l'électrophorèse : il est en effet curieux de constater que la mobilité électrophorétique des polyélectrolytes est, en première approximation, indépendante de la masse et de la longueur du polymère. Cette mobilité est d'ailleurs peu sensible à la nature chimique du polymère et de toute façon voisine de celle d'un électrolyte simple. C'est ainsi qu'Olivera, Baine et Davidson (65) ont mesuré la mobilité électrophorétique de divers échantillons de DNA dont le poids moléculaire variait de 0,26 à 130.10^6. Sous l'influence d'un champ électrique de 1 volt.cm^{-1}, toutes ces molécules se déplaçaient de 2,13 à 2,18 10^{-4} cm en 1 s. Il est intéressant de comparer ce chiffre avec celui de Na^+ : 5,19 10^{-4} cm en 1 s à 25° ! Ce fait, non limité au cas du DNA, est à l'origine de théories parfois fort complexes, qui essaient d'expliquer le peu d'influence du degré de polymérisation d'un polyélectrolyte sur sa mobilité électrophorétique. On considère souvent que la macromolécule est une pelote statistique parfaitement perméable au solvant : on ne voit pas alors la différence mécanique qui existerait entre un polymère ou ses monomères en solution, c'est la notion même de macromolécule qui est en cause. Nous pensons qu'une application de la théorie de l'injection à l'électrophorèse pourrait lever simplement cette difficulté : le champ électrique n'agit en effet qu'au niveau des extrémités de la molécule, le nombre de charges dissociées est donc indépendant du degré de polymérisation du polyélectrolyte.

Le développement d'une telle interprétation permettrait de remplacer la constante d'injection K par une grandeur expérimentale déduite de la mobilité électrophorétique.

2.- *Etude d'une courbe de dispersion théorique*

Nous allons analyser la dispersion en fréquence de l'incrément diélectrique d'une solution lorsque la polarisabilité du soluté est due à un mécanisme d'injection. La figure 39 montre une courbe de dispersion théorique de cette polarisabilité.

Nous utiliserons la représentation $\Delta\varepsilon' = f(F^{-1/2})$.

Compte tenu des relations 58, 58 bis et 62, et introduisant la densité du cylindre $d = \frac{M}{\mathcal{N}v}$, l'équation générale sera :

$$\Delta\varepsilon' = \frac{4}{3} \frac{\pi}{1000} \frac{z^2e^2}{kT} \frac{c}{d} KN_o\varphi \left(\frac{a}{a^2+b^2} - \frac{a_o}{a_o^2+b_o^2} \frac{L_o}{L_v} \right) \qquad (63$$

Pour les valeurs $\omega\tau_\nu \ll 1$, $\omega\tau_\nu \gg 1$, et $\omega\tau_o \gg 1$, les variations de $\Delta\varepsilon'$ avec $F^{-1/2}$ données par (63) seront simples à analyser en "portion asymptotique", "portion linéaire", et "portion négative".

a.- Portion asymptotique

Les fréquences de mesure sont telles que la condition $\omega\tau_\nu \ll 1$ est remplie. La relation 63 se simplifie et, compte tenu de la formule 59, il vient :

$$\Delta\varepsilon'_o = \Delta\varepsilon'_s \left(1 - \frac{L_o}{L_\nu}\right) \qquad (64$$

$\Delta\varepsilon'_o$ est la valeur asymptotique mesurée de $\Delta\varepsilon'$ à fréquence nulle ; $\Delta\varepsilon'_s$ est l'incrément diélectrique du cylindre à fréquence nulle, en dehors de toute interaction avec le solvant. Cette grandeur est donnée par :

$$\Delta\varepsilon'_s = \frac{4}{3}\,\frac{\pi}{1000}\,\frac{z^2e^2}{kT}\,\frac{c}{d}\,KN_o\varphi \qquad (64 bis$$

Ceci est la relation principale entre l'incrément diélectrique, grandeur macroscopique, et les grandeurs moléculaires. Parmi celles-ci on remarque que φ et d ne doivent pas, à priori, varier beaucoup d'une molécule à l'autre. On peut écrire $N_o = \beta n_o$, où n_o est le nombre de sites négatifs situés sur un monomère d'un polyélectrolyte cylindrique de degré de polymérisation β. On voit alors que $\Delta\varepsilon'_s$ *est proportionnel au degré de polymérisation, donc à la longueur du polymère* (dans le cas de polyélectrolytes rigides). Cette formule indique également que $\Delta\varepsilon'_s$ *est proportionnel à c*. La morphologie des polyélectrolytes pouvant cependant varier avec la concentration (lorsqu'il existe des interactions), on comprend que $\frac{\Delta\varepsilon'_s}{c}$ puisse varier avec c pour les c élevées par variations de K avec c (diminution de la surface d'injection par interactions moléculaires).

La grandeur mesurée n'est pas $\Delta\varepsilon'_s$ mais $\Delta\varepsilon'_o$. On pourra confondre les deux valeurs lorsque $L_\nu \gg L_o$, L_o est la longueur de diffusion des cations du solvant. On peut écrire :

$$L_o^2 = \tau_o D_o \;;\; \tau_o = \frac{\varepsilon}{\sigma_+} = \frac{\varepsilon}{c_+ e \mu_+} \;;\; D_o = \mu_+ \frac{kT}{e} \text{ ou } L_o^2 = \frac{kT}{e^2 c_+}$$

En portant les valeurs numériques on obtient (à 20° C) :

$$L_o = \frac{15{,}3}{\sqrt{C_+}}\ \text{Å}$$

expression où C_+ est la molarité du cation (par litre de solution). Il ne s'agit là que d'une estimation, la formule de Nernst - Einstein que nous avons appliquée devrait être en réalité corrigée (voir par exemple la réf. 66). En fait cette précaution sera négligée par la suite en raison des approximations déjà faites.

Par hypothèse $\tau_\nu \gg \tau_o$, et on pourra, dans un grand nombre de cas, confondre $\Delta\varepsilon'_s$ et $\Delta\varepsilon'_o$. La formule 66 permet de comparer l'ordre de grandeur de D_ν et de D_o. Nous rappelons également que lorsque $\tau_\nu > \tau_R$ on ne mesurera qu'une fraction de $\Delta\varepsilon'_s$.

b.- La portion linéaire

Lorsque la fréquence augmente, on passe par le point $\omega\tau_\nu = 1$, puis la courbe représentative de 63 tend vers une droite. La pente de cette droite est donnée par :

$$\mathcal{P} = \frac{\Delta\varepsilon'_s}{2\sqrt{\pi\tau_\nu}} \qquad (65$$

On peut alors faire la remarque suivante : lorsque la mesure de l'incrément diélectrique se fait à une fréquence située dans cette portion, la valeur obtenue dépend à la fois de $\Delta\varepsilon'_s$ et de τ_ν. Ceci montre qu'on ne sera en droit de comparer différentes valeurs de $\Delta\varepsilon'_F$ que si τ_ν ne varie pas d'une mesure à l'autre.

La droite de pente $\mathcal{P}$ coupera l'axe $F^{-1/2}$ en un point qui définit F_l, puis l'axe $\Delta\varepsilon'$ dans sa région négative. La détermination de F_l permet d'estimer la mobilité des trous.

En effet pour $F = F_l$, $2\omega\tau_\nu = \dfrac{L_\nu^2}{L_o^2}$ et $F_l = \dfrac{D_\nu}{4\pi\tau_o D_o}$

En tenant compte de la relation de Nernst - Einstein et de la formule de la conductivité : $\sigma_+ = c_+ ze\mu_+$, on peut écrire :

$$F_l = \frac{D_\nu z^2 e^2}{4\pi\varepsilon kT} c_+ = \mu_\nu \frac{ze}{4\pi\varepsilon} c_+ \qquad (66$$

Cette expression montre que F_l est directement proportionnelle au nombre de cations dans le solvant, donc en première approximation, à la conductivité du solvant.

On peut ensuite évaluer μ_ν à partir de cette relation. Pour un cation monovalent, à 20°, de molarité C_+, en exprimant Fl en MHz, la mobilité électrique du trou sur la surface du cylindre sera donnée par la formule approchée suivante :

$$\mu_\nu \simeq 1{,}2 \cdot 10^{-5} \frac{F_l}{C_+} \ (cm^2 \cdot volt.^{-1} \cdot s^{-1}) \qquad (67$$

Le point d'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées donne la grandeur $\Delta\varepsilon'_s \dfrac{L_o}{L_\nu}$, précisément due à la polarisabilité du solvant.

c.- Portion "négative"

D'après la relation 63, $\Delta\varepsilon'$ devient négatif lorsque $F^{-1/2} < F_l^{-1/2}$, il existe alors un décrément diélectrique. Ensuite, lorsque $\omega\tau_o \gg 1$, la courbe représentative de 63 redevient une droite dont la pente est :

$$\mathcal{P}_o = \frac{\Delta\varepsilon'_s}{2\sqrt{\pi\tau_\nu}} \left(1 - \frac{D_o}{D_\nu}\right)$$

ou

$$\mathcal{P}_o = \mathcal{P}\left(1 - \sqrt{\frac{D_o}{D_\nu}}\right) \qquad (68$$

L'établissement d'une courbe de dispersion de la constante diélectrique, sur une gamme suffisamment grande de fréquence, permet donc de déterminer tous les paramètres du type de polarisation que nous proposons.

E.- APPLICATIONS DE LA THEORIE AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

1.- Etude de la variation de $\Delta\varepsilon'$ en fonction de la fréquence

L'examen des courbes des figures 21, 24, et 28 montre que la loi $\Delta\varepsilon' = C^{te} \times F^{-1/2}$ est bien vérifiée pour des solutions suffisamment diluées, et ceci sur plus de deux décades de fréquence. C'est cette loi de variation, trouvée expérimentalement, qui nous a précisément conduit à rejeter les mécanismes de polarisation classiques et à en rechercher un qui dépende des phénomènes de diffusion.

On remarque également que les droites obtenues dans la représentation ($\Delta\varepsilon'$, $F^{-1/2}$) coupent l'axe des abscisses en un point $F_l^{-1/2} > 0$. Nous avons déterminé $F_l \simeq 40$ MHz.

On peut calculer μ_ν d'après 68. On trouve alors ($C_+ \simeq 10^{-3}$) : $\mu_\nu \simeq 0{,}2$ cm^2 . volt.$^{-1}$ s^{-1}, valeur beaucoup plus élevée que celle des ions dans le solvant : $\frac{\mu_\nu}{\mu_o} \simeq 10^3$.

Il ne s'agit là que d'un ordre de grandeur en raison des approximations théoriques que nous avons faites, et de l'incertitude expérimentale sur la détermination de F_l (compression des fréquences vers l'origine des abscisses). Ce chiffre peut paraître élevé. En réalité il ne doit pas surprendre car le déplacement des trous se fait le long d'une succession régulière de sites chargés. Or, on sait que l'existence d'un réseau régulier est nécessaire pour que la mobilité des porteurs de charge dans le cas des métaux et semi-conducteurs soit importante. Il est intéressant de comparer ce chiffre à celui obtenu par Eigen pour le proton dans la glace : 0,1 à 1 cm^2 . volt^{-1} . s^{-1}. (67).

D'après les formules 64 et 65, non seulement $\Delta\varepsilon'_S$ mais aussi $\Delta\varepsilon'_F$ sont proportionnels à la concentration en DNA. On voit également que les courbes $\Delta\varepsilon'_F = f(C)$ sont affines : il n'y a en effet pas de raison pour que τ_ν ou ψ varient avec C. On justifie ainsi théoriquement l'incrément diélectrique différentiel que nous avions introduit dans la partie expérimentale (p. 33). Pour des concentrations plus élevées, la loi en $F^{-1/2}$ est de moins en moins bien suivie, surtout pour les fréquences les plus basses. Ce fait peut être expliqué par une superposition, d'une molécule à l'autre, des volumes γ et des surfaces d'injection lorsqu'il existe des interactions moléculaires.

Vers les basses fréquences, la précision des mesures avec le dispositif H.F. n'est pas suffisante pour construire la courbe de dispersion jusqu'à la région asymptotique de (63). Pour des fréquences inférieures à 20 kHz environ, $\Delta\varepsilon'$ augmente toujours lorsque F diminue. La courbe de dispersion est modifiée de toute façon aux basses fréquences par l'existence d'une relaxation de rotation-diffusion de la molécule (cf plus loin).

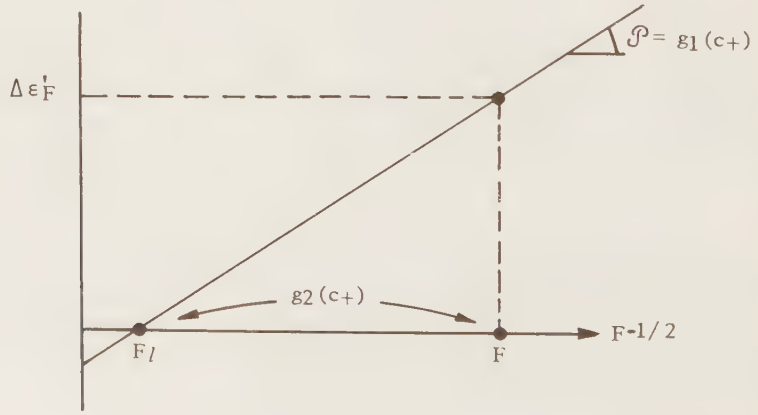
Pour $F > F_l$ on ne peut mettre en évidence d'incrément négatif car la précision des mesures est insuffisante et on doit s'attendre, pour des solutions aqueuses de DNA, à une disparition de cet effet car τ_ν varie avec le temps pour des durées d'observation courtes : $\tau_\nu \neq \tau'_\nu$.

En outre intervient le problème du champ local que nous n'avons plus le droit de négliger, ainsi que les approximations concernant l'évaluation de la "polarisation ionique" du solvant.

2.- *Etude des propriétés diélectriques en fonction de la force ionique et de la nature des ions compensateurs*

Dans la théorie par injection l'action de la force ionique s'introduit par l'intermédiaire de τ_ν et de ψ.

En effet en nous reportant au graphique suivant on peut écrire :



$$\mathcal{P} = \frac{\Delta \varepsilon'_s}{2\sqrt{\pi \tau_\nu}} = g_1 (c_+)$$

$$\overline{F_l^{-1/2}\, F^{-1/2}} = F^{-1/2} - F_l^{-1/2} = g_2 (c_+)$$

d'où : $$\frac{d (\Delta \varepsilon'_F)}{d c_+} = g_1 (c_+)\, g'_2 (c_+) + g_2 (c_+)\, g'_1 (c_+)$$

Nous avons vu que :

$$\Delta \varepsilon'_s = \frac{4}{3} \frac{\pi}{1000} \frac{z^2 e^2}{kT} \frac{c}{d} K N_o \varphi$$

Comme $\varphi = \dfrac{f}{r \gamma N_o c_+}$ et $\tau_\nu \simeq \dfrac{1}{r \gamma c_+}$

(nous avons admis au départ $c_2 \ll c_+$, ce qui entraîne $N\varphi \ll \gamma c_+$), il vient :

$$g_1 (c_+) = \frac{2\sqrt{\pi}\, z^2 e^2 K c f .}{3\, 10^3 kT\, d \sqrt{\gamma r c_+}} = A\, c_+^{-1/2}$$

$$g'_1 (c_+) = -\frac{A}{2} c_+^{-3/2}$$

De même pour $g_2 (c_+)$:

en effet, on peut écrire $F_l^{-1/2}$ sous la forme $\left(\dfrac{\mu_\nu ze}{4\pi\varepsilon}\right)^{-1/2} . c_+^{-1/2}$

d'où : $$g_2 (c_+) = F^{-1/2} - \left(\frac{\mu_\nu ze}{4\pi\varepsilon}\right)^{-1/2} . c_+^{-1/2} = B - D c_+^{-1/2}$$

$$g'_2 (c_+) = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_\nu ze}{4\pi\varepsilon}\right)^{-1/2} . c_+^{-3/2} = \frac{1}{2} D c_+^{-3/2}$$

Il vient alors :

$$d (\Delta \varepsilon'_F) = A \left(D c_+^{-2} - \frac{B}{2} c_+^{-3/2}\right) dc_+$$

$$\Delta \varepsilon'_F = A \int \left(D c_+^{-2} - \frac{B}{2} c_+^{-3/2}\right) dc_+ + C^{te}$$

La valeur de la constante est donnée par celle de $\Delta \varepsilon'_F$ à force ionique infinie :

$$\Delta \varepsilon'_{F,c\infty}$$

et on peut écrire :

$$\Delta\varepsilon'_F - \Delta\varepsilon'_{Fc,\infty} = A\,(Bc_+^{-1/2} - Dc_+^{-1})$$

(Lorsque la fréquence de mesure sera très éloignée de F_l, on pourra négliger le terme Dc^{-1}).

c_+ est mesuré par la conductivité de la solution en basse fréquence :

$$c_+ = \frac{\sigma_+}{ze\,\mu_+} \simeq \frac{\sigma}{2e\,\mu_+} = Q\sigma \text{ dans le cas d'une solution de NaCl.}$$

Il vient alors : $\Delta\varepsilon'_F - \Delta\varepsilon'_{F,c\infty} = A\,(B\,Q^{-1/2}\,\sigma^{-1/2} - D\,Q^{-1}\,\sigma^{-1})$

ou : $$Q^{1/2}\,\frac{\Delta\varepsilon'_F - \Delta\varepsilon'_{F,c\infty}}{A\,B} = \sigma^{-1/2} - Q^{-1/2}\,\frac{D}{B}\,\sigma^{-1}$$

Le rapport $\frac{D}{B}$ peut être trouvé d'après les variations de F_l avec σ.

En effet : $D = \left(\frac{\mu_\nu\, ze}{4\pi\varepsilon}\right)^{-1/2}$ et $F_l = \frac{\mu_\nu\, ze}{4\pi\varepsilon} c_+ = \frac{\mu_\nu\, ze}{4\pi\varepsilon} Q\sigma$

donc : $$\left(\frac{\partial F_l}{\partial\sigma}\right) = QD^{-2}$$

d'où : $$D = Q^{1/2}\,\left(\frac{\partial F_l}{\partial\sigma}\right)^{-1/2}$$

La figure 29 montre qu'effectivement, pour les forces ioniques les plus faibles, F_l est proportionnelle à la conductivité de la solution ; de plus F_l tend vers 0 lorsque σ tend vers 0. Ceci signifie que μ_ν est indépendant de c_+, donc du solvant, et est bien une grandeur caractéristique du DNA. Pour les forces ioniques les plus élevées, la relation linéaire n'est plus observée ; on devrait alors conclure que μ_ν diminue avec la force ionique, conclusion qui doit cependant être pondérée par l'incertitude sur la mesure de F_l et sur la non validité de l'expression $c_+ = \frac{\sigma_+}{e\mu_+}$ aux fortes concentrations ioniques (anomalie des électrolytes forts).

A partir de la droite on calcule :

$$\frac{\partial F_l}{\partial\sigma} = 43.10^{10} \;;\; \left(\frac{\partial F_l}{\partial\sigma}\right)^{-1/2} = 1{,}55.10^{-6}$$

D'autre part à 600 kHz, $B = 1{,}29.10^{-3}$, d'où finalement :

$$\frac{Q^{1/2}}{AB}\,(\Delta\varepsilon'_F - \Delta\varepsilon'_{Fc,\infty}) = \sigma^{-1/2} - 1{,}2.10^{-3}\,\sigma^{-1}$$

On remarque que le produit :

$$(\Delta\varepsilon'_F - \Delta\varepsilon'_{Fc,\infty})\,(\sigma^{-1/2} - 1{,}2.10^{-3}\,\sigma^{-1})^{-1}$$

doit être constant et égal à $AB\,Q^{-1/2}$. Nous avons appliqué cette formule aux résultats du tableau VI. La détermination de $\Delta\varepsilon'_{Fc,\infty}$ pose un problème car nos résultats ne portent que sur des valeurs de force ionique $\leqslant 10^{-2}$ en raison des erreurs importantes lors des mesures sur les solutions les plus conductrices. Nous avons donc fait le calcul pour $\Delta\varepsilon'_{F\,c,\infty} = 0$ et 0,30.

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU XI

Conductivité (10^{-6} Mho.cm^{-1}) :	20,1	27,5	46,5	118	328	629	994
$(\sigma^{-1/2} - 1{,}2\ 10^{-3}\ \sigma^{-1})$	163,2	147,1	121,2	81,8	51,5	38	30,4
$\dfrac{\Delta\varepsilon'_F \times 10^2}{(\sigma^{-1/2} - 1{,}2\ 10^{-3}\ \sigma^{-1})}$	2,23	2,08	2,18	1,87	1,80	2,37	3,26
$\dfrac{(\Delta\varepsilon'_F - 0{,}3)\ 10^2}{\sigma^{-1/2} - 1{,}2\ 10^{-3}\ \sigma^{-1}}$	2,04	1,88	1,93	1,50	1,22	3,95	2,27

On voit ainsi que la loi est vérifiée, tout au moins en ce qui concerne son ordre de grandeur.

La valeur de $\Delta\varepsilon'_{Fc,\infty}$ est peu critique vu la précision insuffisante des mesures. Il semble toutefois que la valeur nulle donne les résultats les plus réguliers, conclusion en accord avec le modèle car $\varphi \to 0$ pour $c_+ \to \infty$.

On peut noter que nous n'avons pas fait intervenir les variations de morphologie du DNA avec la force ionique ; en effet, il existe une expansion des polyélectrolytes lorsque la force ionique diminue, phénomène qui se produit également avec le DNA ainsi que le montrent les études viscosimétriques (68). $\Delta\varepsilon'_S$ devrait donc augmenter, en même temps que la longueur du polyélectrolyte, par diminution de la force ionique. En fait le problème est plus compliqué car la surface et le coefficient d'injection diminuent lorsque la molécule s'étend. C'est pourquoi nous avons négligé ces facteurs dont les sens de variation sont opposés ; une exploitation plus rigoureuse de la théorie devrait cependant en tenir compte.

La nature des ions compensateurs intervient très simplement par l'intermédiaire de N_o. Nous n'avons en effet considéré que le caractère électrique des ions. En réalité, on peut toujours supposer qu'il existe une énergie d'interaction supplémentaire, énergie non électrostatique, entre les ions compensateurs et le polyélectrolyte.

Cette fixation supplémentaire se traduira par l'occupation permanente d'une fraction des sites N_o. Ceci équivaut à une diminution de φ. Nous avons montré, par l'étude de la conductivité, que Li^+ était préférentiellement fixé sur le DNA : effectivement $\Delta\varepsilon'_F$ mesuré est inférieur à la valeur que l'on devrait observer compte tenu de la force ionique. La diminution importante de $\Delta\varepsilon'_F$ du DNA en solution de Cl_2Ca peut également être expliquée par le même phénomène car il existe une fixation importante de Ca^{++} sur le DNA (69). La méthode diélectrique nous semble devoir être une méthode particulièrement adaptée à l'étude des interactions entre polyélectrolytes et molécules non ionisables (qui diminuent N_o).

3.- *Etudes en fonction de la température, du pH et au cours de la dénaturation du DNA*

Nous n'avons pas observé de variations importantes de $\Delta\varepsilon'_F$ avec la température. La théorie ne permet d'ailleurs pas de les prévoir simplement car il peut y avoir superposition de nombreuses variations : tout d'abord celle de $\Delta\varepsilon'_F$ en raison de la loi en $\frac{1}{T}$ de α'_S, puis les variations thermiques de φ, K et L_ν, enfin celles de la morphologie de la molécule.

On comprend également que les variations de $\Delta\varepsilon'_F$ avec le pH soient faibles (à force ionique constante). En effet pour conserver l'état natif du DNA, les expériences ont été faites à des pH éloignés du pK des groupes PO^-.

Nous avons constaté deux variations contraires de $\Delta\varepsilon'_F$ avec la dénaturation thermique du DNA : diminution lorsque la concentration est élevée, légère augmentation pour les concentrations faibles ; seule l'augmentation est caractéristique de la molécule isolée.

Il n'est pas possible de déterminer son origine avec certitude en raison du grand nombre de facteurs susceptibles de varier. En nous appuyant sur l'augmentation de conductivité qui accompagne toute dénaturation du DNA (ou dégradation enzymatique), nous retiendrons deux mécanismes principaux :

a.- L'augmentation de φ au cours de la dénaturation : Ascoli, Botré et Liquori (70) ont montré que la quantité d'ions Na^+ fixés par le DNA diminue après dénaturation thermique. Nous avons refait leur expérience et pu confirmer leur résultat. Il convient de noter toutefois que celui-ci n'a été obtenu que sur des solutions concentrées (1 g/l), solutions qui présentent précisément une diminution de $\Delta\varepsilon'_F$ par dénaturation thermique.

b.- L'augmentation de N_o : on peut envisager que la dénaturation s'accompagne d'une libération de sites, ce qui accroit $\Delta\varepsilon'_F$, en raison de la rupture de la double hélice, rupture qui s'accompagne cependant d'une augmentation de la flexibilité moléculaire, d'où la diminution de $\Delta\varepsilon'_F$ aux concentrations élevées par accroissement des interactions moléculaires.

L'interprétation des résultats de la dégradation enzymatique est également difficile eu égard au nombre de paramètres susceptibles de varier. Il semble logique d'attribuer la disparition de $\Delta\varepsilon'_F$ à la dépolymérisation du DNA (α'_s est proportionnel à β), ce qui expliquerait que $\Delta\varepsilon'_F$ diminue avant l'apparition de l'hyperchromie et de l'augmentation de conductivité.

Nous pensons que l'enregistrement simultané des variations de $\Delta\varepsilon'_F$ et de la conductivité au cours des stades initiaux de la réaction permettrait de mieux comprendre le mécanisme d'action de l'enzyme.

4.- Etude en très basse fréquence, le problème du moment permanent

Nous avons montré l'existence d'une dispersion de la conductivité de solutions de DNA dans la gamme 0,8 - 500 Hz. Dans de nombreux cas, cette dispersion se manifeste par une courbe de relaxation de type Debye, typique. Les temps de relaxation mesurés sont comparables avec ceux déterminés par des méthodes différentes (biréfringence d'écoulement et effet Kerr).

C'est ainsi que les temps de relaxation mesurés par Hornick-Hever(71) et Benoit correspondent aux fréquences critiques F_c suivantes :

Solvant	D (s^{-1})	τ_R (10^{-3} s)	F_c (Hz)
H_2O	20	8,33	19,1
H_2O + NaCl 10^{-3}M	57	2,92	54,5
H_2O + NaCl 5.10^{-3}M	80	2,08	76,4

On est alors amené à expliquer la dispersion observée par l'orientation des molécules de DNA. Les données obtenues par effet Kerr montrent qu'il s'agit d'une orientation de moments induits parce que la biréfringence ne varie pas au cours du changement de sens du champ électrique (72, 73, 74). Il convient de remarquer cependant que l'orientation est due à des champs importants (en général de l'ordre de quelques 1000 volts cm^{-1}). La conclusion sur l'absence d'un moment permanent ne peut donc s'étendre à priori à nos résultats qui sont obtenus à champ faible. La conclusion sur les temps de relaxation peut néanmoins s'appliquer à notre étude, car ils sont indépendants du champ électrique en première approximation.

Bien que liée à la rotation moléculaire, la relaxation que nous avons mise en évidence n'est pas due à l'orientation de moments induits classiques. Nous avons en effet montré (cf p. 53) que pour un tel mécanisme la polarisabilité dépend de la valeur du champ électrique, même pour des champs très faibles.

Comme nous avons constaté que la dispersion de la conductivité ne dépend pas du champ électrique, nous sommes conduits alors à envisager un mécanisme de polarisation par orientation de moments permanents. A partir des résultats expérimentaux et des formules 11 et 22, nous pouvons calculer le moment permanent :

$$100 < \mu_p < 1500 \qquad \text{(Unités Debye)}$$

L'importance de ce moment permet raisonnablement d'éliminer une orientation perpendiculaire au grand axe de la molécule et il faut admettre que le moment est dirigé le long de la molécule. Il est illusoire de vouloir en déduire le moment d'un monomère car nous sommes dans l'ignorance de $\langle \cos \theta \rangle$. Par contre, nous pensons que, dans l'hypothèse d'un moment permanent, l'étude quantitative de ce moment en fonction de la longueur ou du PM du DNA permettrait de déterminer $\langle \cos \theta \rangle$, il s'agirait là d'une méthode particulièrement sensible pour évaluer la configuration du DNA en solution. Il conviendrait cependant au préalable de confirmer l'existence de ce moment électrique permanent en raison de la possibilité d'une dispersion de conductivité par le mécanisme que nous avons suggéré plus haut, à savoir : la variation de la polarisation par injection sous l'influence des mouvements browniens. L'étude de ce mécanisme n'est pas suffisamment avancée pour pouvoir l'éliminer avec certitude.

Nous pensons que le nouveau mécanisme de polarisation proposé rend compte de l'allure de la dispersion de $\Delta\varepsilon'$ entre 20 kHz et 100 MHz. On explique ainsi facilement la loi $\Delta\varepsilon' = c^{te} \times F^{-1/2}$ et l'existence de F_l. L'accord est obtenu directement, sans hypothèses supplémentaires ; il est également satisfaisant en ce qui concerne les variations des propriétés diélectriques avec la force ionique.

Vers les plus basses fréquences, apparaît un nouveau mécanisme de polarisation dont la cinétique suggère qu'il est sous la dépendance de la diffusion de rotation du DNA. En première hypothèse nous attribuons ce mécanisme à l'orientation de moments permanents par le champ électrique, sans toutefois écarter complètement la possibilité d'un phénomène nouveau dû à l'association du mécanisme de polarisation par injection et de l'agitation brownienne.

F.- DISCUSSION SUR LA VALIDITE DE LA THEORIE. APPLICATIONS POSSIBLES

La théorie que nous proposons est basée sur trois catégories différentes d'hypothèses qu'il nous faut rappeler et commenter.

La première concerne le modèle du cylindre ionisable. Il semble que le cylindre rigide soit une bonne représentation de nombreux polyélectrolytes, notamment du DNA. Litzler, Cerf, et Sadron (75) ont montré qu'il serait constitué de sous-unités rigides, de poids moléculaire 500 000 environ. Le modèle du cylindre rigide peut donc convenir à chacune de ces sous-unités. Cependant il n'est plus possible d'appliquer directement pour le DNA les considérations sur les effets de l'agitation brownienne (p. 79) : dans l'hypothèse de l'existence des sous-unités 500 000, il existe en effet deux degrés d'agitation brownienne possible, indépendants l'un de l'autre : celui de la molécule dans la solution et celui des sous-unités dans le " référentiel " DNA. La théorie permet donc de prévoir l'apparition des caractères diélectriques particuliers liés à l'agitation brownienne, lorsque l'on passera du DNA type " zig-zag " au DNA segmenté linéaire (si la condition $\tau_\nu \gg \tau_R$ est remplie, évidemment).

La deuxième catégorie d'hypothèses a trait à l'établissement de l'équation de définition du temps de relaxation des trous (éq. 37). La condition $\varphi \ll 1$ nous semble justifiée au vu des données de la littérature. C'est ainsi (76) qu'on trouve $\varphi = 0{,}25$ pour une solution de DNA dans NaCl 5.10^{-3}M. Cette condition est d'ailleurs liée à la précédente car on peut la considérer comme une conséquence de l'existence de sites chargés répartis régulièrement, et immobiles les uns par rapport aux autres.

Nous n'avons pas explicité le volume γ : cela eut, en effet, nécessité des hypothèses supplémentaires sur le temps de vie d'un trou et sur la structure du solvant au voisinage immédiat du cylindre. En particulier il nous a semblé préférable de n'introduire à aucun moment la notion d'atmosphère ionique au sens de Debye-Hückel.

On peut raisonnablement penser pouvoir définir une distance, à partir de la surface du cylindre, au-delà de laquelle le solvant ne participe plus à la cinétique de recombinaison des trous, ce qui est suffisant pour la suite du calcul.

La troisième catégorie d'hypothèses porte sur la validité de la condition 42 : $\frac{Ee}{kT} \nu << - \frac{\partial \nu}{\partial x}$, qui est le point fondamental de la théorie. Evidemment la condition 42 n'est qu'un cas extrême ; le cas général comportera à la fois l'action des forces de diffusion et des forces électriques : la loi de dispersion pourra donc être intermédiaire entre $F^{-1/2}$ et $(1 + kF2)^{-1}$ (cette dernière loi correspond à une relaxation de type Debye). La condition $L\nu << l$ peut également se ramener à la condition 42.

Nous avons introduit cette hypothèse en raison de la loi de dispersion en $F^{-1/2}$. D'autres types de phénomènes pourraient rendre compte de cette caractéristique. En fait tout mécanisme de polarisation faisant intervenir les lois de la diffusion peut aboutir à la loi $F^{-1/2}$. On pourrait, par exemple, envisager la diffusion des ions compensateurs dans une direction perpendiculaire à l'axe du cylindre. On retomberait alors sur le problème classique en électrochimie de la diffusion des espèces ioniques au voisinage d'une électrode. Cette répartition des charges aboutit à une loi en $F^{-1/2}$ (voir par exemple le chapitre 7 de la référence 8, en particulier p. 154). Un tel phénomène n'expliquerait cependant pas l'existence de Fl, de plus les moments induits ainsi créés seraient probablement très inférieurs à ceux obtenus par diffusion le long du cylindre.

Par contre il conviendrait d'étudier avec attention le mécanisme de polarisation suivant : il consisterait à envisager l'extrémité du cylindre, non plus comme une zone privilégiée où on peut injecter des charges sur le cylindre, mais au contraire comme une région empêchant les charges du cylindre de migrer dans ce solvant. Sous l'influence d'un champ électrique longitudinal, il y aurait alors une accumulation de charges à une extrémité, origine d'un moment induit.
Formellement, ce type de polarisation peut se ramener au cas que nous avons étudié, les éléments étant inversés : on a alors injection de trous provenant du cylindre dans le solvant. On doit donc aboutir à une loi du même type ; une difficulté complique pourtant le problème : il faut tenir compte de l'équation complète 40. En effet, la longueur de diffusion des trous sur le cylindre est, à priori, supérieure à celle des charges dans le solvant, et le terme $\frac{\partial E}{\partial x}$ peut devenir très important. Nous avons pu négliger dans le calcul de la " polarisation ionique " du solvant les termes contenant E, car le moment du solvant n'intervient alors que comme un facteur correctif ; de plus la région où l'on a $\frac{\partial E}{\partial x} \neq 0$ est très petite : $L_o << L\nu$.
Ce modèle, cependant intéressant à étudier, serait un modèle à charge d'espace ; on devrait donc observer des effets non linéaires (par exemple par superposition d'un champ continu à un champ alternatif). Pour les valeurs habituelles de champ électrique appliqué, telles que nous les avons utilisées, $E \simeq 1$ volt-cm^{-1}, nous n'avons pas observé de tels phénomènes non linéaires, ce qui est en faveur de l'interprétation de nos résultats par la théorie que nous proposons. Là encore il serait intéressant de faire des mesures à champs élevés et de mettre éventuellement en évidence un mécanisme de polarisation par charge d'espace. Ise, Eigen et Schwartz (77) ont montré qu'il existe une augmentation de la conductivité d'une solution de DNA, lorsqu'on superpose au champ faible de mesure, un champ élevé, continu ou alternatif, de l'ordre de quelques kV.cm^{-1}. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'orientation du polyélectrolyte et à la dissociation des ions compensateurs par le champ électrique. Les résultats, s'ils étaient confirmés, pourraient être interprétés par la théorie du type " charge d'espace ".

Davidson et Cole (78) ont proposé la formule empirique de dispersion qui rend compte de nombreux résultats expérimentaux :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + j\omega\tau)^\beta}$$

On retrouve cette formule avec $\beta = \frac{1}{2}$ à l'aide de notre interprétation (en négligeant la " polarisation ionique " du solvant, c'est-à-dire lorsque $L_o << L\nu$). Lorsque les forces de diffusion sont négligeables devant les forces électriques, on aboutit à la formule de Debye, à

laquelle se ramène également la relation de Cole et Davidson pour $\beta = 1$. Dans le cas général on conçoit alors que l'on puisse observer un coefficient β compris entre $\frac{1}{2}$ et 1 suivant l'origine des forces qui interviennent dans le déplacement des charges électriques.

Nous allons maintenant essayer de répondre à une question qui ne peut manquer de se poser : pourquoi est-on en droit de négliger l'influence du champ électrique sur le déplacement longitudinal des trous, bien que leur mobilité soit importante, alors que l'injection se fait au moyen de ce même champ ? C'est ici qu'intervient la justification de l'introduction de la notion de trou : la question précédente pourrait avoir en effet un sens si on considérait le déplacement d'un ion compensateur donné. Au contraire le déplacement d'un trou ne peut se concevoir que comme la suite de réactions élémentaires de dissociations et de recombinaisons. On doit alors considérer le problème fondamental suivant : soit, à un instant donné, un trou ionique sur la surface du cylindre, la probabilité de recombinaison avec un cation du solvant est proportionnelle à c_γ ; que devient cette probabilité lorsque l'ensemble des cations possède une vitesse de translation moyenne due à un champ électrique externe ? Seule compte pour notre problème la composante tangentielle de cette vitesse (la composante normale à l'axe intervient dans le processus d'injection). En principe cette vitesse de translation ne modifiera pas la concentration moyenne dans un élément de volume à proximité du trou, *la probabilité de recombinaison ne sera donc pas modifiée par l'existence du champ électrique tangentiel.*

Cette conclusion est importante car elle implique l'absence de moment induit d'un cylindre ionisable infiniment long soumis à un champ axial ; elle s'oppose par là aux théories de " conductivité en surface " de la polarisation des polyélectrolytes (p. 61-63). L'origine de ce désaccord réside dans le fait que toutes ces théories considèrent le polyélectrolyte comme une chaîne de potentiel périodique, sur laquelle se déplace un ensemble de charges *sans interaction avec le milieu extérieur*, ce qui, de toute évidence, n'est pas le cas des polyélectrolytes en solution. Dans notre théorie, l'existence d'un moment induit sera dû au fait que la longueur du cylindre est finie. En présence d'un champ électrique, une extrémité du cylindre est à l'origine d'un gradient de concentration de trous ; on peut considérer que ce gradient se déplacera suivant l'axe du cylindre avec une vitesse définie par le coefficient de diffusion, ou la mobilité des trous. Nous pouvons donc également exprimer la condition 42 en disant que la vitesse de propagation du gradient de concentration doit être supérieure à la vitesse moyenne des cations dans le champ électrique : on peut alors continuer à appliquer la loi de recombinaison des trous en admettant que la concentration en cations est localement constante, ce qui revient à écrire $\mu_\nu \gg \mu_+$. C'est effectivement ce que montre l'expérience : notre théorie est donc cohérente. Lorsque $\mu_\nu \gg \mu_+$, on peut négliger l'influence du champ électrique sur le déplacement des trous (on ne considère toujours que la composante tangentielle de E).

Par contre, E intervient directement sur la probabilité de recombinaison des trous à l'extrémité du cylindre, ceci correspond implicitement au mécanisme d'injection par un champ radial.

Nous pensons que cette théorie peut s'appliquer à d'autres cas que celui du DNA. Un modèle intéressant est celui des polyampholytes linéaires rigides : en choisissant la composition du solvant, notamment son caractère électrique, on doit pouvoir annuler le moment induit du polyélectrolyte.

La recherche de polyélectrolytes linéaires rigides remplissant la condition $\tau_\nu > \tau_R$ doit permettre de vérifier nos prévisions concernant l'existence d'une dispersion diélectrique liée à la rotation de la molécule, en l'absence de moment permanent et de non linéarité entre $\vec{P}$ et $\vec{E}$.

En modifiant les conditions électriques du solvant, on devrait également mettre en évidence un décrément diélectrique après $F/$. Le problème est peut-être délicat pour les solutions aqueuses car τ_0 est alors important. Il n'est pas entièrement déraisonnable d'envisager d'autres systèmes composés, liquides ou solides, pour lesquels la longueur de diffusion des porteurs de charge serait très différente dans l'une et l'autre phase, et qui présenteraient un tel décrément vers les hautes fréquences.

L'existence d'une mobilité importante des trous nous amène également à penser que le mécanisme d'injection et de diffusion des trous pourrait être invoqué dans certains phénomènes de propagation d'informations le long de structures biologiques chargées.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons mesuré avec la plus grande précision possible les propriétés diélectriques de solutions de DNA, puis tenté de les interpréter à l'aide d'un nouveau mécanisme de polarisation.

En raison de la conductivité inévitable des solutions de polyélectrolytes, nous avons particulièrement développé la partie expérimentale. Dans ce domaine, nous montrons qu'aux erreurs expérimentales près (< 5 ‰), la constante diélectrique de l'eau est indépendante de la présence d'électrolytes simples (NaCl), jusqu'aux concentrations 10^{-2} M. Ce résultat, contraire à ce qui est généralement admis, a pu être obtenu grâce à une évaluation complète des erreurs dues à la conductivité. Par ailleurs, nous avons imaginé un nouveau dispositif de mesure de la dispersion de la conductivité des solutions ioniques. Il est basé sur l'utilisation de quatre électrodes, et permet de mesurer, entre 0,8 et 500 Hz et à la précision relative de 10^{-4}, la dispersion de la conductivité en éliminant complètement l'influence de la résistance de polarisation des électrodes.

En utilisant ce dispositif, nous avons mis en évidence, sur toutes les solutions de DNA, une dispersion de la conductivité entre 0,8 et 500 Hz, dispersion qui disparait lorsque le DNA est dénaturé. Pour un grand nombre de solutions, on peut construire une courbe d'absorption diélectrique typique ; les temps de relaxation sont compris entre 7 et 40 ms, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que ceux déterminés par effet Kerr ou biréfringence d'écoulement. Il est donc raisonnable d'attribuer la relaxation de la polarisation à l'orientation de la molécule. Ayant, au préalable, développé le calcul de la polarisation par l'orientation de moments induits, nous montrons que ce mécanisme ne peut être invoqué pour expliquer l'origine de la dispersion en T.B.F. Il reste donc l'hypothèse d'une orientation de moments permanents, dirigés suivant la longueur de la molécule, dont la valeur serait comprise entre 150 et 1000 unités Debye. Cependant il ne s'agit là que d'une conclusion provisoire qui sera peut-être modifiée par un examen plus approfondi de la théorie que nous proposons pour interpréter les résultats obtenus en plus haute fréquence.

Dans ce domaine (10 kHz - 100 MHz), le biopolymère présente un important incrément diélectrique. Nous l'avons étudié en fonction de nombreux paramètres, parmi lesquels la force ionique et la fréquence sont les plus significatifs. Nous montrons en particulier que, pour des solutions suffisamment diluées, il est proportionnel à l'inverse de la racine carrée de la fréquence.

Cette loi caractéristique est difficilement explicable par les mécanismes de polarisation connus qui conduisent nécessairement à une dispersion de type Debye, même si l'on introduit une distribution très étendue des temps de relaxation. Nous avons donc envisagé un nouveau mécanisme de polarisation électrique dans lequel les forces en jeu ne sont plus des forces électriques mais des forces de diffusion, dont on sait que les lois de variation avec le temps sont en $t^{1/2}$. Nous avons appliqué ce mécanisme au cas d'une solution de polyélectrolytes cylindriques rigides, ionisables, mais peu dissociés, cas voisin de celui des molécules de DNA en solution.

Par commodité, et pour des raisons théoriques, nous introduisons la notion de *trou ionique*, qui est le défaut d'un ion compensateur sur le polyélectrolyte. En l'absence de champ électrique, ces trous sont régulièrement distribués le long du cylindre. Ils sont en équilibre dynamique avec le solvant (solution aqueuse d'un électrolyte simple). Ceci explique qu'ils puissent se déplacer le long du cylindre par échange avec les ions du solvant, au même titre que les trous positifs dans les semi-conducteurs électroniques. Les trous ioniques possèdent une certaine "durée de vie" que caractérise un "temps de relaxation", fonction, d'ailleurs, du temps de relaxation du solvant (l'examen de cette dernière notion nous conduit en outre à définir des solutions ioniques de type "N" ou de type "P", suivant le rapport de la mobilité des cations et des anions ; cette définition peut éventuellement être intéressante dans l'étude des phénomènes rapides où interviennent des espèces chimiques chargées).

Lorsqu'un tel cylindre est soumis à un champ électrique parallèle à son axe, il existe une injection de trous à une extrémité et une extraction à l'autre, créant ainsi un gradient de concentration de trous. Ces derniers seront alors soumis à des forces de diffusion qui les feront se déplacer le long du cylindre. Il y a de plus des "pertes latérales" en raison des recombinaisons des trous avec les ions du solvant. Le champ électrique ne déplace pas les trous car leur probabilité de recombinaison est indépendante de la composante longitudinale du champ.

Nous avons résolu l'équation de diffusion des trous pour un cylindre de longueur finie, avec pertes latérales, et injection sinusoïdale au niveau des extrémités. On retrouve alors, sans poser de nouvelles hypothèses, la loi en $F^{-1/2}$. On explique l'existence d'une fréquence limite (pour laquelle l'incrément diélectrique s'annule) par la diffusion des ions dans le solvant au voisinage des extrémités du cylindre. Ceci, joint à la loi en $F^{-1/2}$, permet de retrouver directement la loi de variation caractéristique de l'incrément avec la conductivité de la solution.

Au moyen de notre théorie, on peut calculer la mobilité des trous le long du polyélectrolyte ; on trouve $\mu_V \simeq 0{,}2$ cm^2 . volt^{-1} . s^{-1}, mobilité considérable pour des phénomènes non électroniques, mais qui peut être expliquée par la structure linéaire quasi-cristalline du polyélectrolyte.

On considère ensuite, non plus un cylindre immobile placé dans un champ électrique parallèle à son grand axe, mais une solution de cylindres répartis au hasard. Dans ce cas, on ne doit pas calculer la polarisation d'après une moyenne statique d'orientation des cylindres, mais considérer la polarisation moyenne d'un cylindre animé d'une agitation brownienne, et faire la somme pour tous les cylindres. Ceci résulte du fait que le temps de relaxation d'un tel type de polarisation peut être supérieur au temps de diffusion de rotation du cylindre. Nous pensons que cette manière d'envisager le problème pourrait se traduire par la mise en évidence, vers les basses fréquences, d'une dispersion due à la rotation du cylindre bien qu'il ne soit pas orienté par le champ électrique.

Vers les hautes fréquences, on pourra éventuellement observer un décrément diélectrique (conséquence d'une "capacité négative"), phénomène lié à la diffusion des trous et des ions dans le solvant, au voisinage de l'extrémité du cylindre. Cet effet peut être masqué par l'influence du temps de relaxation du solvant sur celui des trous.

La théorie de la polarisation par injection n'exclut pas la superposition de mécanismes classiques de polarisation, à savoir ceux qui sont la conséquence du déplacement de charges par le champ électrique. Le mécanisme que nous proposons pourra néanmoins être envisagé chaque fois qu'on observera une dispersion importante de la constante diélectrique dans un domaine de fréquence de plusieurs décades, ou un des effets particuliers que nous venons de signaler.

Le bon accord qualitatif, entre la théorie de la polarisation par injection et les résultats obtenus avec les solutions de DNA, n'est pas une preuve suffisante de la validité du mécanisme invoqué ; notre ambition a surtout été de délimiter un cadre théorique nouveau. Il pourra, éventuellement, être validé par un examen plus approfondi de ses concepts de départ et par la confrontation avec de nouveaux résultats expérimentaux, obtenus avec des modèles plus simples que le DNA, polyélectrolyte complexe qui est très loin d'être parfaitement connu sur les plans physico-chimique ou biologique.

BIBLIOGRAPHIE

1 - M. HANSS, P. DOUZOU, C. SADRON - J. Polymer Sci. 1963, Part. C, 4, 1429.

2 - J.R. MACDONALD - J. chem. Phys., 1964, 40, 3735.

3 - A.B. LIDIARD in "Handbuch der Physik" (S. FLUGGE) XX, Springer Verlag Berlin - 1957, p. 318-323.

4 - H. GERISCHER in "Advances in Electrochemistry and electrochemical Engineering", 1, (P. DELAHAY), p. 139-232, Interscience - 1961.

5 - Articles de R. PARSONS (p. 103-179) et J. O'M. BOCKRIS (p. 180-276) in "Modern Aspects of Electrochemistry" (J.O'M. BOCKRIS, B.E. CONWAY), Butterworths scientific Publications London 1954.

6 - J.T. DAVIES, E.K. RIDEAL - "Interfacial Phenomena", Academic Press. New York - London 1961, chap. 2 et 3.

7 - Articles de D.A. HAYDON (p. 94 - 158) et S. SCHULDINER (p. 159-218) in "Recent Progress in Surface Science" (J.F. DANIELLI, K.G.A. PANKHURST, A.C. RIDDIFORD), volume 1. Academic Press New York - London 1964.

8 - P. DELAHAY - "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience Publishers - New York - London 1954.

9 - M. MANDEL - Bull. Soc. Chim. Belg. 1956, 65, 308.

10 - J.D. FERRY - J. chem. Phys. 1948, 16, 737.

11 - J.B. HASTED in "Progress in Dielectrics", volume 3, (J.B. BIRKS, J. HART) p. 101-149, Heywood - London 1961.

12 - V.I. LITTLE - Proc. phys. Soc. London 1958, 72, 441.

13 - H.E. GUNNING, A.R. GORDON - J. chem. Phys. 1942, 10, 126.

14 - L. ELIAS, H.I. SCHIFF - J. phys. Chem. 1956, 60, 595.

15 - R.A. ROBINSON, R.H. STOKES - "Electrolyte Solutions", p 99-101, Butterworths scientific Publications - London, 1959.

16 - M. HANSS, R. GUERMONPREZ - à paraître prochainement.

17 - I. JUNGNER - Acta physiol. scand. 1950, 20, suppl. 69.

18 - H.G. JERRARD, B.A.W. SIMMONS - Nature 1959, 184, 1715.

19 - N.C. STELLWAGEN, M. SHIRAI, C.T. O'KONSKI - Communication personnelle - A paraître prochainement.

20 - M. HANSS, R. VIOVY, C. SADRON - C.R. Acad. Sci. 1963, 256, 4510.

21 - G. MESNARD, D. VASILESCU - Ann. Univ. Lyon, 1964, 14, 3.
- Biochim. Biophys. Acta, 1964, 91, 531.

22 - D. VASILESCU - Thèse Lyon, 1964.

23 - G. JUNGNER, I. JUNGNER, L.G. ALLGEN - Nature 1949, 164, 1009.

24 - Ouvrages généraux sur l'interprétation des propriétés diélectriques.
a) P. DEBYE - "Polar Molecules", Dover Publications, 1929.
b) J.H. VAN VLECK - "The Theory of electric and magnetic Susceptibilities", Oxford, London, 1932.
c) H. FRÖHLICH - "Theory of Dielectrics", Oxford, London, 1949.

d) C.J.F. BÖTTCHER - "Theory of electric Polarisation", Elsevier, 1952.
e) A. Von HIPPEL - "Dielectrics and Waves", John Wiley, New York 1954.
f) C.P. SMYTH - "Dielectric Behavior and Structure", Mc Graw-Hill, New York, 1955.
g) W.F. BROWN jr. in "Handbuch der Physik", (S. FLUGGE) XVII, Springer Verlag Berlin - 1956, 1 - 154.
h) J. BARRIOL - "Les moments dipolaires", Gauthier - Villars, Paris, 1957.

25 - Ouvrages généraux sur les polyélectrolytes.
a) H.R. KRUYT - "Colloïd Science", Elsevier, Amsterdam, 1952.
b) H. EISENBERG, R.M. FUOSS - "Physical chemistry of synthetic polyelectrolytes", in "Modern Aspects of Electrochemistry", op. cit.
c) S.A. RICE - "Polyelectrolytes" in "Biophysical Science, a Study Program", (ONCLEY) Rev. mod. Phys. 1959 et John Wiley New York 1959.
d) S.A. RICE, M. NAGASAWA - "Polyelectrolyte Solutions", Academic Press, New York, London 1961.
e) C. TANFORD - "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley, New York, London, 1961.

26 - J.R. HUIZENGA, P.F. GRIEGER, F.T. WALL - J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 2636.
27 - S.A. RICE, F.E. HARRIS, cités par C. TANFORD - op. cit. p. 498.
28 - A.D. BUCKINGHAM, J.A. POPLE - Trans. Faraday Soc. 1955, 51, 1029.
- J. chem. Phys. 1957, 27, 820.
29 - R.W. ZWANZIG - J. chem. Phys. 1956, 25, 211 - ibid. 1957, 27, 821.
30 - W. HELLER - Rev. mod. Phys. 1942, 14, 390.
31 - G.K. FRAENKEL - J. chem. Phys. 1952, 20, 1931.
32 - K.J. MYSELS - J. chem. Phys. 1953, 21, 201.
33 - C. SADRON - J. Chim. phys. 1946, 43, 145; ibid. 1947, 44, 22.
34 - H. BENOIT - J. Chim. phys., 1947, 44, 18.
35 - M. EIGEN, C. SCHWARTZ - Z. phys. Chem., Frankfurt, 1955, 4, 380.
36 - J.L. ONCLEY in "Proteins, Amino acids and Peptides as Ions and dipolar Ions". (E.J. COHN; J.T. EDSALL), Reinhold Pub. Co., New York, 1943.
37 - J. BARRIOL C.R. Acad. Sci. 1964, 259, 4010.
38 - J. BARRIOL, R. DIGUET - C.R. Acad. Sci. 1965, 260, 2487.
39 - E. MARCHAL, J. MARCHAL - Colloque AMPERE, (1961); Arch. Sci. Genève, fasc. sp., 63.
40 - E. MARCHAL - Thèse Strasbourg; 1964.
41 - S. KRAUSE, C.T. O'KONSKI - Biopolymers 1963, 1, 503.
42 - S. TAKASHIMA, R. LUMRY - J. amer. chem. Soc. 1958, 80, 4238.
43 - S. TAKASHIMA - Biochim. biophys. Acta, 1961, 51, 260.
44 - S. TAKASHIMA - J. Polymer. Sci. 1962, 36, 237.
45 - S. TAKASHIMA - J. Polymer. Sci. 1963, A,1, 2791.
46 - W. GOEBEL, H. VOGEL - Z. Naturforschg - 1964, 19b, 292.
47 - G. JUNGNER - Acta physiol. scand. 1945, 10, Suppl. 32.
48 - I. JUNGNER - Acta physiol. scand. 1950, 20, Suppl. 69.
49 - S. TAKASHIMA - J. mol. Biol. 1963, 7, 455.
50 - B. JACOBSON - Rev. sci. Instr. 1953, 24, 949.
51 - B. JACOBSON - J. amer. chem. Soc. 1955, 77, 2919.
52 - J. DEPIREUX, D. WILLIAMS - Nature, 1962, 195, 699.
53 - K.W. WAGNER - Ann. Physik - 1913, 40, 817.
- Arch. Elektrotech., 1914, 2, 371.
54 - H. FRICKE - Phys. Rev. 1924, 24, 575.
- J. phys. Chem. 1953, 57, 934.
55 - R.W. SILLARS - J. Instr. electr. Engrs. 1937, 80, 378.
56 - D. POLDER, J.H. VAN SANTEN - Physica 1946, 12, 257.
57 - M. MANDEL - Physica, 1961, 27, 827.
58 - H.M. DINTZIS, J.L. ONCLEY, R.M. FUOSS. - Proc. nation. Acad. Sci. U.S.A. 1954, 40, 62.

59 - H. FALKENHAGEN - "Elektrolyte", Hirzel, Leipzig, 1932, p. 214.
60 - C.T. O'KONSKI - J. phys. Chem. 1960, 64, 605.
61 - R.A. SACK - Austr. J. scient. Res. 1952, A-5, 135.
62 - G. SCHWARTZ - Z. Phys. 1956, 145, 563.
- Z. phys. Chem. Frankfurt, 1959, 19, 286.
63 - M. MANDEL - Molec. Phys. 1961, 4, 489.
64 - J.L. RIVAIL - J. Chim. phys. 1964, 61, 1245.
65 - B.M. OLIVERA, P. BAINE, N. DAVIDSON - Biopolymers 1964, 2, 245.
66 - H.S. HARNED, B.B. OWEN - "The physical Chemistry of electrolytic Solutions", Reinhold, New York 1957, p. 122.
67 - M. EIGEN, L. DE MAEYER in "The Structure of electrolytic Solutions", (HAMER) John Wiley, New York, 1959, p. 81.
68 - D.O. JORDAN "The Chemistry of Nucleic Acids", Butterworths - London - 1960 p. 199.
69 - M. HANSS, P. LACAZE - En préparation.
70 - F. ASCOLI, C. BOTRE, A.M. LIQUORI - J. mol. Biol. 1961, 3, 202.
71 - C. HORNICK - HEVER - Thèse Strasbourg, 1963.
72 - H. BENOIT - Ann. Phys. 1951, 6, 561.
- J. Chim. phys. 1951, 48, 1.
73 - C.T. O'KONSKI, J.A. HALTNER - J. amer. chem. Soc. 1956, 79, 4634.
74 - C.T. O'KONSKI, N.C. STELLWAGEN - Communication personnelle - A paraître prochainement.
75 - R. LITZLER, R. CERF, C. SADRON - C.R. Acad. Sci. 1964, 259, 473.
76 - P.D. ROSS - Biopolymers, 1964, 2, 9.
77 - N. ISE, M. EIGEN, G. SCHWARTZ - Biopolymers, 1963, 1, 343.
78 - D.W. DAVIDSON, R.H. COLE - J. chem. Phys. 1951, 19, 1484.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I.- INSTALLATION DE MESURE ENTRE 10 KHz et 5 MHz

A.- Principe de la méthode 3
B.- Description de l'appareillage 4
C.- Discussion des causes d'erreurs 7

II.- INSTALLATION DE MESURE ENTRE 0,6 et 100 MHz

A.- Principe et description 15
B.- Précision 15

III.- INSTALLATION DE MESURE ENTRE 0,5 et 500 Hz

A.- Principe de la méthode 17
B.- Description de la méthode 22

DEUXIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX

I.- RESULTATS OBTENUS EN HAUTE FREQUENCE

A.- Définition expérimentale de l'incrément diélectrique 30
B.- Variations de l'incrément diélectrique. 35
C.- Relations entre l'incrément diélectrique et l'état natif du DNA 39

II.- RESULTATS OBTENUS EN TRES BASSE FREQUENCE

A.- Difficultés expérimentales - Mise en évidence d'un phénomène de relaxation sur des solutions de DNA 42
B.- Etudes du phénomène de relaxation présenté par les solutions de DNA 44

TROISIEME PARTIE : ETUDE THEORIQUE - INTERPRETATION DES RESULTATS

I.- INTRODUCTION 47

II.- THEORIES DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

A.- Introduction - Définitions. 48
B.- Phénomènes statiques. 49
C.- Phénomènes dynamiques 53
D.- Application au cas des polyélectrolytes 57

Pages

III.- THEORIE DE LA POLARISATION DE SOLUTIONS DE POLY-ELECTROLYTES LINEAIRES, RIGIDES, PAR INJECTION DE TROUS IONIQUES

A.- La notion de " trou ionique " appliquée aux polyélectrolytes linéaires. 62
B.- Etablissement et résolution de l'équation de diffusion des trous le long du polyélectrolyte. 69
C.- Calcul de la polarisabilité du polyélectrolyte 72
D.- Calcul de l'incrément diélectrique 78
E.- Application de la théorie aux résultats expérimentaux 81
F.- Discussion sur la validité de la théorie - Applications possibles 87

CONCLUSIONS. 91

DEUXIEME THESE

• ● •

Propositions données par la Faculté

"LA SPECTROSCOPIE ULTRASONORE ; SES APPLICATIONS"

Vu et approuvé :
Paris, le 30 Juin 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. ROCHE

IMP. LATOUR-MAUBOURG
20, rue Augereau - PARIS (7ème)

Dépôt légal n° 103
4ème trimestre 1965